

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

M^{lle} Simone LEMOYNE

1^{re} THÈSE. — *Membranes cellulosiques à haute teneur uronique.*

2^e THÈSE. — *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le *4 mars 1943* devant la Commission d'examen

MM. JAVILLIER, *Président.*

COMBES, }
CABANNES, } *Examineurs.*

ASSOCIATION DES CHIMISTES ET INGÉNIEURS
DE SUCRERIES, DISTILLERIES ET INDUSTRIES AGRICOLES
DE FRANCE ET DES COLONIES
156, Boulevard de Magenta, Paris X^e

FACULTE DES SCIENCES

Nom du Candidat : **LEMOYNE**

Prénoms : **Simone**

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre : 2884.

LEMOYNE (Simone). — Membranes cellulósiques à haute teneur uronique. — *Paris*, Association des Chimistes et Ingénieurs de Sucrieries, Distilleries et Industries agricoles de France et des Colonies, 1943. Gr. in-8°, 51 p., 5 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1943, N° 2884.

LEMOYNE (Simone). — Membranes cellulósiques à haute teneur uronique. — *Paris*, Association des Chimistes et Ingénieurs de Sucrieries, Distilleries et Industries agricoles de France et des Colonies, 1943. Gr. in-8°, 51 p., 5 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1943, N° 2884.

LEMOYNE (Simone). — Membranes cellulósiques à haute teneur uronique. — *Paris*, Association des Chimistes et Ingénieurs de Sucrieries, Distilleries et Industries agricoles de France et des Colonies, 1943. Gr. in-8°, 51 p., 5 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1943, N° 2884.

LEMOYNE (Simone). — Membranes cellulósiques à haute teneur uronique. — *Paris*, Association des Chimistes et Ingénieurs de Sucrieries, Distilleries et Industries agricoles de France et des Colonies, 1943. Gr. in-8°, 51 p., 5 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1943, N° 2884.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 2017

N° D'ORDRE :

2884

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

M^{lle} Simone LEMOYNE

1^{re} THESE. — *Membranes cellulosiques à haute teneur uronique.*

2^e THESE. — *Propositions données par la Faculté.*

Soutenues le

devant la Commission d'examen

MM. JAVILLIER, *Président.*

COMBES,

CABANNES,

} *Examineurs.*

ASSOCIATION DES CHIMISTES ET INGÉNIEURS
DE SUCRERIES, DISTILLERIES ET INDUSTRIES AGRICOLES
DE FRANCE ET DES COLONIES
156, Boulevard de Magenta, Paris X^e



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires.... M. MOLLIARD.

M. Ch. MAURAIN.

Doyen M. P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

<i>Professeurs honoraires</i>	LÉON BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
	AUGER.	Ch. FABRY.	CARTAN.
	DANGEARD.	LÉON BERTRAND.	E. BOREL.
	LESPIAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
	VESSIOT.	DUBOSQ.	J. DRACH.
	PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
	LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ	T	Zoologie.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.	CHAZY	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GAULT		Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	CROZE	T	Physique théorique et et Physique céleste.
A. DENJOY	T	Géométrie supérieure.	DUPONT	T	Théories chimiques.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	VALIRON	T	Calcul différentiel et intégral.
G. BRUHAT	T	Physique.	BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Phy- sique.	MILLOT		Biologie animale (P. C. B.).
A. DEBIERNE	T	Physique générale et Radioactivité.	F. PERRIN		Théories physiques.
L. DUNOYER	T	Chimie physique.	VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.
M. JAVILLIER	T	Chimie biologique.	G. DARMOIS	T	Mathématiques géné- rales.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.	CHATTON	T	Biologie maritime.
Ch. JACOB	T	Géologie.	AUBEL		Chimie biologique.
P. PASCAL	T	Chimie générale.	J. BOURCART		Géographie physique et Géologie dynami- que.
M. FRÉCHET	T	Calcul des Probabili- tés et Physique ma- thématique.	Mme JOLIOT-CURIE.		Physique générale et Radio-activité.
E. ESCLANGON	T	Astronomie.	PLANTEFOL		Biologie végétale (P. C. B.).
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.	CABANNES	T	Recherches physiques.
FOCH	T	Mécanique expérimen- tale des fluides.	GRASSÉ	T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique géné- rale.	PRÉVOST		Chimie organique.
De BROGLIE	T	Théories physiques.	BOULIGAND		Mathématiques.
CHRÉTIEN		Optique appliquée.	CHAUDRON		Chimie (P. C. B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histolo- gie comparées.	WYART		Minéralogie.
VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.	TEISSIER		Zoologie.
COMBES	T	Physiologie végétale.	MANGENOT		Biologie végétale (P. C. B.).
GARNIER	T	Application de l'ana- lyse à la géométrie.	P. AUGER		Physique.
PÉRÉS	T	Mécanique rationnelle.	MONNIER		Physiologie générale..
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	PIVETEAU		Géologie.
TOUSSAINT		Technique Aéronauti- que.	ROCARD		Physique.
M. CURIE		Physique (P. C. B.).	H. CARTAN		Calcul différentiel.
			SCHAEFFER	T	Physiologie générale.
			LAFFITTE		Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire D. TOMBECK.

**Membranes cellulosiques
à haute teneur uronique**

Simone LEMOYNE

INTRODUCTION

On sait depuis les travaux d'Ehrlich que la pectine est une matière complexe dont le principal constituant est un produit de condensation de l'acide galacturonique.

Voici ce qu'il en est de la pectine de Betterave, la première qu'Ehrlich (1-2) ait étudiée en raison de sa facile préparation à partir des cossettes industrielles de diffusion.

Lorsqu'on traite par l'eau chaude la pulpe dessucrée, on obtient un mélange d'arabane et de pectate calco-magnésien que l'on peut, tant bien que mal, séparer par l'alcool à 70° qui dissout de préférence l'arabane.

L'arabane est lévogyre et s'hydrolyse facilement par les acides ou par les diastases en arabinose.

Le pectate, d'après Ehrlich, comprend quatre molécules d'acide galacturonique formant un cycle ; deux des carboxyles sont estérifiés par l'alcool méthylique, les deux autres sont salifiés par Ca et Mg. Une molécule de galactose et une d'arabinose sont fixées sur ce noyau ; l'acide pectique renferme, en outre, deux groupements acétyles.

Ce serait là, d'après Ehrlich, à raison de 20 % d'arabane pour 80 de pectate, les deux composants de la pectine insoluble. L'eau ne solubiliserait la combinaison qu'en l'hydrolysant.

Ces vues n'ont pas été entièrement confirmées par les recherches ultérieures. On incline à croire désormais que l'arabane est simplement juxtaposée à l'acide pectique (Colin, 3). De plus, devant la facilité avec laquelle les acides et les diastases détachent l'arabinose et le galactose, on peut douter que ces deux sucres soient fixés au noyau pectique par une liaison glucosidique ; il s'agirait peut-être, tout simplement, d'une galacto-arabane entrant dans le ciment intercellulaire.

Quant à l'acide polyuronique, sa forme cyclique a été contestée. Déjà Morell et Link (4) en faisaient une chaîne ouverte constituée pour le moins de 8-10 chaînons galacturoniques. Plus récemment Schneider (5), Henglein (53) et Bock (6) croient pouvoir affirmer, d'après le poids moléculaire des produits nitrés, qu'il y en aurait de 75 à 350.

La pectine apparaît donc comme un mélange. On s'est d'ailleurs rendu compte assez rapidement que le groupe des matières pectiques n'avait pas l'homogénéité que lui prêtait tout d'abord Ehrlich. C'est ainsi que, d'après F. Ehrlich et F. Schubert (7), la pectine des tiges de Lin contiendrait du xylose ; le fait a été contesté (Henderson 7 a, Norris 7 b, Ludtke et Felser 7 c). La pectine de Ramie (Ehrlich et Haensel 8) ne possède, pour ainsi dire, ni acide acétique, ni alcool méthylique, mais on y trouve un méthylpentose ; de plus, le galactose a été identifié dans la fraction soluble dans l'alcool, mélangé ou combiné à l'arabane.

Si l'on jette un coup d'œil sur les produits mucilagineux de nature pectique on constate la même diversité. Les pectines de groseille et de fraise (F. Ehrlich et A. Kosmahly 9), par exemple, ont un peu plus d'acide galacturonique et deux fois plus d'alcool méthylique que celle de Betterave.

De quelque matière pectique qu'il s'agisse, l'élément essentiel, auquel elle doit ses propriétés typiques, notamment sa gélification facile, est un

produit de condensation de l'acide galacturonique. Au contraire, les constituants accessoires du ciment intercellulaire sont sujets à de très larges variations, mais jusqu'ici on ne connaissait pas de tissu d'où ils fussent complètement absents.

Cependant on sait de longue date que l'algine des Algues brunes est uniquement constituée d'acide polymannuronique et on vient de démontrer récemment que, chez les Champignons, la gelée de l'œuf d'*Ithyphallus impudicus* (Quillet 10) est formée exclusivement d'acide glucuronique. Mais rien d'analogue n'avait été signalé chez les végétaux supérieurs.

Au cours de nos recherches sur la constitution des membranes cellulaires, la moelle de certaines plantes, choisies surtout dans la famille des Composées, a retenu tout particulièrement notre attention. Débarrassées, en fin de végétation, de la majeure partie du contenu cellulaire, privées de glucides, sans azote pour ainsi dire, les moelles se prêtent admirablement à l'étude des membranes. Quelle ne fut pas notre surprise d'obtenir, à partir de la moelle si blanche et si délicate d'*Helianthus annuus*, des chiffres de décarboxylation compris entre 9 et 9,5 %, ce qui implique 40 % d'acide uronique. Cela ne ferait pas moins de 83 % de pectine en supposant que le ciment intercellulaire ait la même constitution que dans la Bêtte-rave. Comme la moelle contient de 15 à 20 % de cendres et que la présence de cellulose est indiscutable, il faut rejeter la possibilité d'une membrane pecto-cellulosique au sens courant du terme. Les dosages d'alcool méthylique, de furfurool, ne font que corroborer ces vues.

C'est ce qui nous a engagée à entreprendre méthodiquement l'étude chimique des moelles d'*Helianthus* et de quelques autres plantes malgré la difficulté de réunir en quantité suffisante un matériel aussi léger. Nous étudierons successivement :

- 1° Les techniques mises en œuvre ;
- 2° Les constituants organiques de la moelle d'*Helianthus annuus* ;
- 3° Ses constituants minéraux et particulièrement sa richesse en Ca comparée à sa teneur en acides uroniques ;
- 4° La déminéralisation de la moelle et les curieuses propriétés de la moelle déminéralisée vis-à-vis des différents sels ;
- 5° L'action hydrolysante de l'eau, des acides, des diastases ;
- 6° La dissolution du principe uronique dans les alcalis et les sels alcalins ;

7° La nature et les propriétés de l'acide polyuronique ainsi extrait.

Nous achèverons ce travail en comparant la moelle de Soleil, si caractéristique, à celles de quelques Composées (*Topinambour*, *Cosmos*, *Artemisa*) auxquelles nous avons ajouté le Sureau noir et le Scirpe.

Le sujet de ce travail m'a été proposé par M. H. Colin, Membre de l'Institut. Je suis heureuse de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour ses conseils et ses encouragements.

Je remercie M. le Professeur Javillier, Membre de l'Institut, du grand honneur qu'il me fait en acceptant de présider cette thèse.

Je remercie également MM. Combes et Cabannes qui ont bien voulu faire partie du Jury.

Ce travail aurait été impossible sans le matériel abondant que nous ont offert avec tant de bienveillance les maisons Vilmorin, Clauze et surtout le Centre National de Recherches Agronomiques. Je leur exprime ma vive gratitude.

Je dois remercier aussi la Chambre Syndicale de la Grande Industrie Chimique dont les subventions ont grandement facilité mes recherches.

TECHNIQUE

Depuis que les acides uroniques ont été découverts, il ne se passe pas de jour qu'on ne les trouve dans de nouveaux tissus, soit libres, soit plus souvent condensés avec eux-mêmes ou combinés à des produits variés (sucres, phénols, etc.). De nombreuses méthodes ont dû être mises au point pour les identifier et les doser, alors même qu'ils entrent dans des molécules complexes. Voici, brièvement exposées, celles qui ont présenté le plus d'intérêt dans l'étude qui nous occupe.

I. — RECHERCHE ET IDENTIFICATION DES ACIDES URONIQUES

Nous envisagerons quelques réactions colorées, puis la précipitation par le sous-acétate de plomb et enfin la formation, par les oxydants, des diacides correspondants.

Réactions colorées avec les phénols. — Comme les sucres, les acides uroniques réagissent avec les phénols, en milieu acide fort, pour donner de vives colorations comparables à celles des pentoses. Parmi ces diverses réactions, il faut citer la teinte vineuse avec l' α -naphтол (Molish 11 ; G. Goldschmidt 12), la couleur rouge avec la phloroglucine (Tollens 13 ; Salkowski 14), et surtout la combinaison violette avec l'orcine chlorhydrique (Tollens 15), plus facilement obtenue, d'ailleurs, à partir des acides uroniques qu'avec les pentoses.

Action de la naphtorésorcine. — L'action de la naphtorésorcine ou dihydroxy 1-3-naphthalène permet de distinguer entre les acides uroniques et les sucres. Il s'agit de dégrader le corps par l'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) étendu de moitié et d'ajouter la naphtorésorcine en excès. Avec les acides libres, on peut limiter à une minute la durée du séjour au bain-marie bouillant, mais pour les uronides, il est mieux de chauffer au préalable quelques minutes en présence de CH_3I . Il se forme, aussi bien avec les sucres qu'avec les acides uroniques, des flocons noirâtres insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool (B. Tollens 16) et, de plus, dans le cas des matières uroniques, solubles dans l'éther en une liqueur violette, présentant une bande d'absorption dans le jaune. Avec les sucres, la solution étherée est légèrement brune, jamais bleue, et n'absorbe pas la lumière, donc hexoses et pentoses n'empêchent pas la recherche des acides uroniques (B. Tollens 17), ils n'en sont pas moins gênants, surtout lorsqu'ils sont en grand excès.

Le produit de la réaction se dissout également dans le benzène et le chloroforme s'il s'agit de l'acide glucuronique ; la solubilité est moindre avec l'acide galacturonique mais suffisante néanmoins pour que la liqueur se colore en violet. Cette différence, bien que manquant de netteté, peut donner une première indication sur la nature de l'acide uronique soumis à l'examen.

Action du sous-acétate de plomb. — Dans une solution d'acide uronique le sous-acétate de plomb provoque un léger trouble qui se dissout dans un excès de réactif. Le trouble réapparaît au bain-marie et, si l'on a affaire à l'acide galacturonique, il prend une teinte rouge brique assez prononcée. Les sucres ne font que jaunir dans ces conditions, de même que les acides glucuronique et mannuronique (F. Ehrlich 18). Il faut bien noter que seul l'acide galacturonique libre donne cette réaction. Lorsqu'il est combiné, le précipité qui se forme par addition d'extrait de Saturne ne change pas de coloration si longtemps qu'on le tienne au bain-marie. Les polymères intacts des acides uroniques, acide alginique, acide pectique, acide polygalacturonique de la moelle d'*Helianthus annuus*, se gélifient avec les sels de Pb, mais sitôt qu'ils sont partiellement dégradés, on obtient un précipité caillibotté. L'action de l'acétate basique de plomb permet donc de se rendre compte du point où en est l'hydrolyse d'un polyuronide.

Formation des diacides correspondants. — Pour une identification certaine des acides uroniques il est indispensable de former le diacide correspondant en oxydant la fonction aldéhyde soit par l'acide nitrique, soit par l'eau de brome. Malheureusement l'oxydation dépasse en partie le but désiré et il apparaît toujours de l'acide oxalique en quantité appréciable, souvent voisine du quart. Le rendement en diacide ne dépasse jamais 70-72 %.

Avec les acides libres la réaction se fait comme pour les sucres, mais la plupart des complexes uroniques sont très difficilement hydrolysables, de telle sorte que le traitement par NO_3H , et à plus forte raison par l'eau de brome, les laisse intacts. Il est alors nécessaire de libérer les acides par une hydrolyse préalable ou bien de combiner hydrolyse et oxydation en mettant, par exemple, le corps en suspension dans de l'acide chlorhydrique à 5 % contenant 1,6 % de brome. Le tout est maintenu à 75° jusqu'à dissolution, ce qui demande souvent plusieurs jours (voir M. Bridel 19).

Evidemment, les acides uroniques ne peuvent être identifiés à l'aide des acides qu'en l'absence des sucres correspondants.

II. — DOSAGE DES ACIDES URONiques PAR DÉCARBOXYLATION

Le premier dosage qui s'impose, lors des recherches sur les produits uroniques, est celui du gaz carbonique qui se dégage lentement, à l'ébullition, sous l'action de l'acide chlorhydrique à 12-18 %.

La réaction formulée par Tollens (Mann et Tollens 20) :



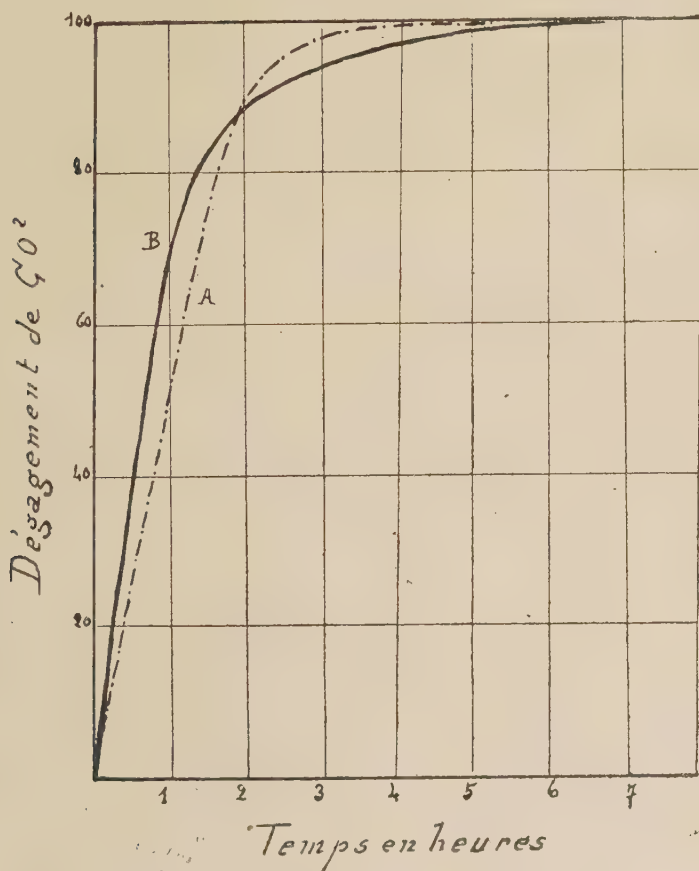
montre que l'acide uronique se scinde en furfuraldéhyde et en gaz carbonique, ce dernier apparaissant dans la proportion de 22,6 % pour un acide uronique et de 25 % pour un polyuronide $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O})_n$. Ces chiffres sont exactement obtenus à partir des produits purs et des mélanges, c'est donc, de l'avis de tous les auteurs (1), la méthode la plus sûre pour connaître la richesse d'un tissu, d'une gomme, etc., en acide uronique. L'étude approfondie que nous avons eu l'occasion d'en faire et son emploi continuels nous ont ralliée pleinement à cette opinion.

La décarboxylation d'un acide uronique est aisée, il suffit de traiter le corps par de l'acide, sulfurique ou chlorhydrique, de concentration

(1) Pour Schmidt, Meinell et Zintl (21), le dosage de CO_2 est déficitaire, mais ces auteurs sont les seuls de cet avis.

pouvant varier de 12 à 18 %. Un réfrigérant assez haut empêche les pertes d'acide et d'eau, par conséquent les changements de concentration. Nous n'avons jamais décelé d'acide chlorhydrique à la sortie d'un réfrigérant de Vigreux de 50 cm. Un courant d'air, purgé de CO_2 , entraîne les gaz libérés vers des absorbeurs à potasse ou à baryte.

Le seul inconvénient de ce dosage est sa durée, très variable d'ailleurs suivant les auteurs. Le gaz carbonique se dégage en presque totalité pendant les premières heures, mais les dernières fractions se font attendre. D'ailleurs, comme le remarque Dikson (22), la rapidité avec laquelle le courant d'air purge l'appareil de CO_2 doit être pour beaucoup dans le temps nécessaire. Pour F. Ehrlich et F. Schubert (1) 80 % du gaz carbonique sont recueillis après 4 heures, 96 % après 6 heures, 99,0 puis 99,7 % après 8 et 10 heures. Par contre Dikson (22) achève le dosage en 4 heures. Dans les conditions où nous opérons (CH à 18 %, chauffage à feu nu, circulation de l'air 40 bulles à la minute) 5 à 6 heures suffisent. Voici, d'ailleurs, comment se répartit, dans le temps, le dégagement de CO_2 donné par deux échantillons, l'un de pectine de Betterave, l'autre de moelle de Soleil.



Courbes de décarboxylation : A) de la pectine, B) de la moelle de Soleil.

En abscisses : le temps en heures ;

En ordonnées : le dégagement de CO_2 p. 100 de dégagement total.

A) Résidu d'évaporation d'un premier épuisement à l'eau chaude d'une pulpe de Betterave dessuée. C'est de la pectine riche en acide pectique. Prise d'essai : 1 g.

	Poids de CO ²	CO ² p. 100 du dégagement total
1 ^o fraction, durée : 1 h. 1/2	110 mg	74,3
2 ^o » » 2 h. 1/2	32	21,6
3 ^o » » 3 h.	6	4,0

B) Moelle de Soleil déminéralisée par séjour dans ClH à 0,5 %.
Prise d'essai : 1,350 g.

	Poids de CO ²	CO ² p. 100 du dégagement total
1 ^o fraction, durée : 1 h.	84 mg	66,1
2 ^o » » 1 h.	28,3	22,3
3 ^o » » 1 h. 1/2	8,7	6,8
4 ^o » » 1 h. 1/2	4,5	3,5
5 ^o » » 2 h.	traces	traces

C'est dans l'évaluation de l'acide carbonique recueilli que se manifeste l'originalité des diverses méthodes.

La première en date est due à Tollens et à Lefèvre (23-24) ; le gaz carbonique est absorbé par la potasse et la quantité recueillie se déduit de l'augmentation de poids des barboteurs. De l'eau arrête les traces de HCl mais lorsqu'on analyse des produits complexes (tissus végétaux, gommes, etc.) on n'est jamais sûr que tous les gaz, autres que CO², soient arrêtés avant d'arriver dans KOH.

Nanji, Paton et Ling (25) font barboter CO² dans 100 cm³ de baryte N/10. L'excès de celle-ci est dosé, en présence de phtaléine, au moyen de ClH N/10. Une méthode semblable est préconisée par Dikson (22), mais afin d'obtenir une meilleure absorption du gaz carbonique l'appareil se complique d'une colonne remplie de perles de verre où l'acide carbonique et l'eau de baryte circulent en sens contraire.

On peut également fixer CO² par de la potasse décarbonatée, puis le précipiter à l'état de CO³Ba. C'est ainsi que nous avons opéré avec les précautions suivantes.

Les gaz venant du réfrigérant vertical traversent un premier barboteur de Vigreux, contenant de l'eau distillée, où ils se débarrassent en particulier de NO² issu des nitrates et du furfurol. Si celui-ci arrivait dans la solution alcaline il s'y condenserait en un produit jaunâtre qui encrasserait le barboteur et gênerait le dosage. Un second barboteur rempli de potasse décarbonatée, de concentration voisine de 2 N, arrête totalement l'acide carbonique. Maintes expériences ont montré que l'absorption était complète avec un seul Vigreux. Après 6-7 heures d'ébullition on vide le barboteur et on le lave à l'eau bouillie ; au liquide on ajoute du chlorure de Ba à 10 % ; CO² Ba peut être séparé par filtration ou centrifugation. Il est nécessaire de bien laver le précipité car il retient énergiquement de la potasse (l'erreur due à l'adsorption atteint facilement 5 à 7 %). On le dissout ensuite dans un volume connu de ClH N/10 et on revient à la neutralité par de la soude titrée.

Cette méthode a conduit à d'excellents résultats. Après une marche à blanc de 6 heures on n'obtient, par addition de Cl⁺Ba, qu'un léger trouble correspondant au plus à 2,5 mg. de CO². Nous n'avons jamais cherché à obtenir mieux, nos erreurs d'échantillonnage étant de cet ordre de grandeur.

Pour que le dégagement de CO^2 puisse servir au dosage des acides uroniques il faut que ceux-ci soient pratiquement l'unique source de gaz carbonique dans les conditions expérimentales.

L'élimination des carbonates est aisée. Quelques minutes d'ébullition avec ClH à 1 % suffisent pour les détruire sans que les acides uroniques soient touchés.

L'erreur due aux hydrates de carbone est très faible ainsi que l'a mentionné Dickson (22). Voici ce que nous avons observé :

Poids de CO^2 %	
Glucose	0,73
Lévulose	0,81
Saccharose	0,65
Amidon (féculé)	0,65
Cellulose	0,45

Sous l'action de l'acide les sucres caramélisent, puis charbonnent. La cellulose est également attaquée et laisse, en fin d'expérience, un dépôt noir pulvérulent.

Ces chiffres ne sont gênants que dans la recherche de faibles quantités de produits uroniques, mais ils ne sauraient avoir d'inconvénient dans l'étude des moelles où l'on atteint aisément 9 et 10 % de CO^2 .

Les tisseus lignifiés dégagent un peu plus de gaz carbonique, mais de nombreuses hémicelluloses, plus ou moins uroniques, ont été retirées de bois divers, Sapin, Chêne, Buis, etc. (voir Norman 26) et sont peut-être pour quelque chose dans les résultats suivants.

Poids de CO^2 %	
Bois de Sapin	1,9
Bois de Chêne	1,55
Bois de Noyer	1,4
Ligneux de Betterave fibreuse	1,8

Le liège des pelures de jeunes pommes de terre a un chiffre voisin, $\text{CO}^2 = 1,95$ %.

Quant aux matières azotées elles ne peuvent fausser les résultats :

Poids de CO^2 %	
Asparagine	0
Peptone	0,5
Albumine de l'œuf	0

Doit-on redouter davantage les acides organiques dont les carboxyles semblent une source tout indiquée de CO^2 ?

Poids de CO^2 %	
Acide oxalique (anhydre)	2,36
Acide citrique	0
Acide tartrique	0
Acide gallique	0
Acide mucique	1,9

L'acide oxalique est le seul acide naturel qui soit attaqué par ClH , encore le chiffre de CO^2 (2,36) ne représente-t-il qu'une infime fraction des carboxyles. Quant aux autres acides on les retrouve intacts à la fin du dosage. Le cas de l'acide mucique est particulièrement intéressant. Malgré son étroite parenté avec l'acide galacturonique, sa chaîne en C_6 et ses deux carboxyles, il ne donne que 1,9 % de CO^2 . Cela montre à quel point

la décarboxylation sous l'action des acides bouillants est propre aux acides uroniques. Elle est liée à leur structure qui fait apparaître corrélativement du gaz carbonique et du furfurool.

La plus importante cause d'erreur vient des nitrates. Introduite dans ClH à 18 % bouillant, une pincée de nitrate est vite décomposée et des vapeurs nitreuses se dégagent. Si un corps organique se trouve dans le milieu il est oxydé et l'on obtient un excès de CO^2 . Chaque fois qu'un dosage est fait avec 100 mg. au moins de NO^3K dans la prise d'essai, le réfrigérant ascendant se remplit de vapeurs nitifiantes qui, peu à peu, vont se dissoudre dans l'eau du premier barboteur. Même lorsque la quantité de nitrate est trop faible pour que le dégagement de NO^2 soit visible, il n'en existe pas moins car l'eau du Vigreux se colore intensément en bleu par la diphenylamine sulfurique.

Voici les chiffres que nous avons observés en présence de doses croissantes de nitrate:

Pour 100 de matière organique		
	Poids de NO^3K ajouté	Poids de CO^2 dégagé
Saccharose	0	0,65
—	3,6	1,96
—	6,0	3,8
—	10,2	6,3
Cellulose (ouate hydrophile).	0	0,45
—	2,2	1,16
—	5,0	1,9
—	5,7	2,5
—	8,0	3,3
—	15,0	5,8
Acide alginique	0	25
—	16,0	27,3
Pectine de Betterave	0	13,7
—	11,8	15,3
Pulpe de Betterave sucrière.	0	2,0
—	10,2	5,2
Cossettes de Betteraves des-		
sucrées	0	6,2
—	11,4	9,2

C'est sur les sucres que l'action des nitrates se fait le plus nettement sentir et non sur les acides uroniques, c'est pourquoi le taux de CO^2 donné par la pectine en présence de 11,8 % de NO^3K ne monte que de 1,6 unité. L'oxydation qui se produit au début du dosage transforme certainement quelques fonctions alcool primaire des sucres en carboxyles qui sont ensuite détachés par l'acide chlorhydrique à 18 %. La formation d'acide uronique à partir du coton a d'ailleurs été réalisée, de longue date, par les oxydants les plus variés, dans des conditions plus énergiques, il est vrai, que celles où nous opérons. Avant de connaître la composition du coton ainsi traité on le désigna sous le nom d'oxycellulose et on étudia ses propriétés. On a trouvé depuis qu'il s'agit simplement d'acide polyuronique et de cellulose partiellement dégradée (Godmann 27).

III. — DOSAGE DU FURFUROL

À côté du gaz carbonique, l'équation de décomposition des acides uroniques par ClH 12 % fait apparaître du furfurool, et cela dans la

proportion de 49 g. p. 100 d'acide uronique. En réalité, on est loin de ce chiffre théorique, à peu près les 2/3 du furfural se perdant au cours du dosage. La cause en est dans la grande fragilité de ce corps que les acides concentrés dégradent et dans sa facile condensation avec les produits apparus au cours de l'ébullition. Les pertes varient donc nécessairement avec la température de chauffe et surtout avec la durée du séjour dans la liqueur chlorhydrique, donc avec la vitesse de distillation. Ce qui importe, c'est de se placer dans les conditions empiriques requises et de distiller toujours le même volume pendant le même temps.

Le dosage du furfural recueilli n'est pas sans présenter quelques difficultés d'où le nombre des procédés qu'on a préconisés. Le furfural se condense aisément avec les phénols, les amines, etc., en donnant soit des produits peu solubles, faciles à peser, soit de vives colorations se prêtant à des mesures comparatives. Parmi les dosages colorimétriques ceux à l'orcine et à l'aniline sont à retenir.

L'orcine se combine avec le furfural en un produit bleu (Tollens 15). Par addition de fer, Bial (28) augmenta la sensibilité de cette réaction. Fleury et Poirot (29) en firent une étude approfondie en vue de l'appliquer au dosage du furfural. A un volume connu du distillat (1 cm³) on ajoute de l'orcine en solution acétique ou chlorhydrique (4 cm³), puis de l'acide chlorhydrique (d = 1,19) contenant des traces de FeCl³ (5 cm³). On porte au bain-marie bouillant pendant une minute, puis on laisse reposer. La coloration doit être observée après 1/2 heure, comparativement avec des solutions étalons.

On emploie plus souvent la magnifique teinte rouge que donne l'aniline acétique avec le furfural. Préconisée par Hervieux (30) elle fut étendue par Sulin et Silina (31) à l'étude des pectines. Dans une fraction neutralisée du distillat, on introduit de l'acide acétique (8 cm³) et de l'aniline (1 cm³) et on complète pour avoir 20 cm³. Le milieu rougit, même avec des traces de furfural, et la coloration est maxima après 10 minutes, puis ne tarde pas à décroître. Comme la précédente cette réaction est très sensible, mais elle exige des liqueurs titrées longues à préparer et difficiles à conserver. On peut y remédier par des colorimètres à cellules photoélectriques compensées. C'est sous cette forme que le dosage est courant en sucrerie (F. Baerts et R. Vandewijer 32).

Citons, en passant, les méthodes volumétriques de Hugues et de Acree dans lesquelles, après action de BrO³K sur le furfural on dose le brome libéré.

On préfère généralement les mesures gravimétriques. Le furfural peut être évalué par condensation avec divers produits, pyrogallol, semioxamide, p-nitro-phénylhydrazine, phloroglucinol surtout. Dans ce dernier cas, le distillat étant ramené à un certain volume, on ajoute du phloroglucinol en quantité deux à trois fois plus forte que le poids de furfural en solution. Le milieu verdit, puis fonce et, après 24 heures, un précipité noirâtre s'est déposé. Il ne reste plus qu'à le laver rapidement, à le sécher et à le peser, malheureusement la combinaison formée est partiellement soluble, ce qui nécessite une correction et oblige à se placer toujours dans les mêmes conditions.

Pour notre compte nous avons suivi la technique classique de Flint et Tollens (33). L'ébullition à feu nu est réglée de telle sorte qu'on recueille 30 cm³ en 10 minutes. Généralement après 2-3 heures il ne passe plus de furfural, ce que l'on constate avec l'aniline. On complète alors le distillat de telle sorte qu'après addition de phloroglucinol en solution chlorhydrique on atteigne 400 cm³. Le tout est abandonné 24 heures puis filtré. Le produit noir obtenu est séché sans inconvénient à 100°.

Des tables, comme celles de Kröber (34), établies empiriquement, permettent de passer du poids de phloroglucide à celui de furfurool.

L'étude du pouvoir furfurogène des acides uroniques a donné lieu à de nombreuses recherches dont les résultats ne sont pas absolument concordants. Le taux de furfurool, quoique toujours voisin de 20 %, varie avec chaque acide. Pour Lefèvre et Tollens (23) la lactone glycuronique en dégagerait 18,73 % ; Nanji, Paton et Ling (25) ne trouvent que 16,66 (exactement 1/6), chiffre certainement trop faible. Ehrlich et Schubert (1) obtiennent 20,6 % à partir de l'acide α -d-galacturonique pur. Les travaux de Norris et Resh (35) conduisent à 21,33 % pour cet acide et à 19,36 % pour l'acide glucuronique. Ces différences montrent assez les difficultés que présente le dosage des produits purs. Celui des mélanges s'avère plus difficile encore et la précision des résultats précédents ne doit pas faire illusion. Avec des milieux complexes on ne peut espérer mieux que le 1/30, et encore.

Dans la plupart des tissus, dans les gommés et les mucilages, à côté des acides uroniques, se rencontrent généralement des pentoses et des pentosanes beaucoup plus furfurogènes. Leur dégagement de furfurool se rapproche de la valeur théorique et se tient aux environs de 50 %, le chiffre n'étant pas exactement le même pour chaque sucre. Pour les doser une des meilleures méthodes est l'évaluation du furfurool obtenu par distillation chlorhydrique. La présence des acides uroniques ne gêne pas puisqu'une décarboxylation permet de connaître avec exactitude leur proportion et par conséquent le poids de furfurool qui leur revient. Le reste est attribué aux pentoses. Toute erreur, soit sur le dosage du furfurool, soit sur l'estimation de ce qui provient des acides uroniques, a donc une inévitable répercussion sur le chiffre de pentose.

Les hexoses ne livrent presque pas de furfurool. D'après F. Baerts et R. Vandewijer (32) le saccharose n'en dégagerait que 0,1 % et le fructose 0,3. Nous avons trouvé 0,2-0,3 pour le coton.

Ce qui diminue la précision des dosages c'est qu'à partir des mélanges on recueille toujours moins de furfurool qu'on en devrait attendre de la somme des constituants. Il n'est pas nécessaire qu'une substance soit furfurogène pour troubler les résultats. Du moment qu'elle charbonne au cours de la distillation elle donne des produits plus ou moins aptes à se condenser avec le furfurool à l'état de complexe non entraînable par la vapeur d'eau. C'est ainsi que les hexoses, comme les pentoses, causent une erreur par défaut variant avec la nature et la proportion des corps en présence, mais n'excédant jamais 3 % (Angell et Norris 36 ; F. Baerts et R. Vandewijer 32).

De plus, les travaux de Bengtsson (37) ont montré que, même en faible quantité, les nitrates et les nitrites abaissent le chiffre de furfural-déhyde.

ETUDE DE LA MOELLE D'HELIANTHUS ANNUUS

CHAPITRE PREMIER

CONSTITUANTS ORGANIQUES DE LA MOELLE

La moelle des plantes appartenant à la famille des Composées n'a fait l'objet d'aucune recherche spéciale pour ce qui est des membranes. Les travaux ont surtout porté sur les contenus glucidique et minéral.

On sait que les tiges des *Helianthus* vivaces sont riches en inuline alors que celles des types annuels n'en renferment pas trace. Les greffes de Soleil sur Topinambour et vice versa ont mis en pleine lumière cette profonde divergence chimique entre les deux espèces et ont contribué, pour une large part, à élucider le problème de la migration des glucides chez les plantes greffées (H. Colin 38).

La moelle de Soleil, lorsqu'elle est jeune, succulente, contient une proportion de cendres qui peut atteindre 40 % du poids sec, aussi les Tournesols sont-ils exploités en certains pays, en Hongrie principalement, pour la préparation du carbonate de potassium par incinération des tiges (exportation hongroise en 1905 : 2.000 tonnes. Voir R. Truchet 39). Le nitrate de potassium abonde alors à tel point que la combustion de la moelle s'accompagne d'une gerbe d'étincelles. On a trouvé également dans la moelle d'*Helianthus annuus* des malates de Ca et de K (John 40),

Mais à l'automne la moelle se vide. Les matières azotées se résorbent en grande partie. L'azote organique, évalué par la méthode de Kjeldahl, n'est plus que de 0,8 %. Les glucides s'éliminent. Les nitrates disparaissent, cependant le taux des cendres ne descend pas au-dessous de 20 %. Le tissu est à peu près réduit aux membranes minces et délicates que le réactif de Schleicher colore intensément en bleu. La phloroglucine chlorhydrique est sans action alors qu'elle rougit la moelle de Topinambour et surtout celles d'Armoise et de Sureau.

I. — DOSAGE DES ACIDES URONIQUES

Le fait capital est l'extraordinaire richesse de la moelle en acides uroniques. Le traitement chlorhydrique conduit à un dégagement de gaz carbonique allant de 9 à 9,5 %, ce qui correspond à 40-45 % d'acide uronique, alors que l'anneau ligneux qui entoure la moelle ne donne que 2,5 % de CO². Ce chiffre est à peu près constant, quelle que soit la provenance des Soleils et le mois (d'octobre à mars) où on les a coupés. Il s'agit donc bien d'acides uroniques entrant dans la constitution

normale des membranes. Le taux des cendres, lui non plus, ne varie guère, ce qui suggère l'idée d'une certaine corrélation entre ces deux données.

Origine de la moelle et date	Pour 100 de sec		
	Cendres	CO ₂	Acidité uronique
Paris (jardin des Carmes) : juillet 1939	40	9,6	
Bordeaux : octobre 1940		10,6	46,9
Paris : octobre 1938	18,3	9,5	42,0
Versailles : novembre 1941		8,9	39,4
Riom : novembre 1938	20,0	8,6	38,9
Paris : février 1940	16,1	9,7	42,9

Avec 40 à 45 % d'acide uronique, 20 % de cendres, 4 à 6 % de matières azotées, il ne reste qu'une place restreinte pour la cellulose. Surtout il ne saurait être question, entre les cellules, d'une « lamelle moyenne » de nature pectique au sens habituel de ce mot ; pour avoir 9 % de CO₂ il ne faudrait pas moins de 80 % de pectine, le chiffre de décarboxylation de celle-ci étant de 12 %.

Un tel résultat peut surprendre, mais d'où proviendrait l'erreur ? La moelle n'est pas lignifiée, la cellulose ne saurait dégager plus de 0,3 g. de CO₂ p. 100 de moelle, et l'acide oxalique, le seul qu'on puisse incriminer, n'est pas en quantité suffisante pour influencer les dosages. La seule objection sérieuse pourrait venir des nitrates, mais leur disparition presque complète en fin de saison n'empêche pas les chiffres de décarboxylation d'atteindre 8,6 et même 9,7 %. D'ailleurs, l'élimination plus ou moins complète des cendres par l'eau chaude ou par les acides ne diminue pas pour autant le chiffre de CO₂ comme le prouvent les expériences ci-dessous.

A) *Traitement par l'eau chaude.* — Après séjour dans l'eau chaude les nitrates sont éliminés ainsi qu'une partie des sels.

	CO ₂ % du sec	
	Avant lavage	Après lavage

Après 1 heure à 100° :		
Soleils de Paris (octobre 1939)	11,5	9,9
Soleils de Riom (novembre 1938)	8,8	9,3
Après 1/2 heure à 120° :		
Soleils de Paris (octobre 1938)	9,5	9,2
Soleils de Riom (novembre 1938)	8,8	9,1

D'une part le lavage tend à relever le taux de CO₂ par élimination d'une partie des cendres, d'autre part, pour peu que les nitrates soient abondants (cas de la moelle de Paris, octobre 1939) il tend à abaisser le chiffre de décarboxylation.

B) *Déminéralisation par séjour dans ClH 1 %.* — Il suffit de 24 heures de contact pour enlever complètement les sels. De ce chef le taux des acides uroniques se trouve élevé de 1/5 ; ce qui s'en perd est généralement négligeable.

	CO ₂ % du sec.	
	Moelle non déminéralisée	Moelle déminéralisée
Soleils de Riom (nov. 1938)	8,8	10,9
Soleils de Vendée (oct. 1941) ..	9,1	10,6

Il ressort de ces résultats qu'on est bien en présence d'un tissu formé, pour une part importante, d'acide uronique. Ce type de membrane n'avait jamais été signalé jusqu'alors chez les végétaux supérieurs.

II. — DOSAGE DES PENTOSE PAR DÉGAGEMENT DE FURFUROL

La formation de furfurool va de pair avec la décarboxylation, mais la fragilité du produit est telle qu'on ne recueille que le tiers environ de la quantité théorique. Le taux exact de furfurool dégagé par un acide uronique dépend de la nature de celui-ci. Les expériences ayant montré que seul l'acide galacturonique se trouvait dans la moelle de Soleil nous avons adopté pour les calculs le chiffre de 20,6 donné par Ehrlich et Schubert (1).

Si on connaît la teneur du milieu en acides uroniques il est facile d'en déduire le furfurool qui leur revient. Tout excès est attribuable aux pentoses, très furfurogènes comme on sait.

Le dosage du furfurool a été effectué suivant la technique de Flint et Tollens (33) (voir p. 11) avec emploi des tables de Kröber pour le passage du poids de phloroglucide à celui de furfurool.

Les échantillons de moelle soumis à l'analyse n'avaient pas été déminéralisés. Ils ont donné les résultats suivants, rapportés à 100 de sec.

	CO ₂	Furfurool		
		Acide uronique	Provenant des acides uroniques	Dosé
Février 1940 (Paris)	9,7	42,9	8,8	8,8
Novembre 1941 (Versailles)	8,9	39,4	8,1	7,7

On voit que le chiffre de furfurool correspond à celui qu'on peut attendre des acides uroniques évalués par décarboxylation. La différence est au maximum de 4 % (on ne peut espérer mieux d'un dosage aussi délicat), et comme le taux de furfuraldéhyde est plutôt déficitaire on peut conclure avec certitude à l'absence de pentoses et de pentosanes. La moelle de Soleil ne renferme donc pas d'arabane, laquelle pourtant accompagne si fréquemment l'acide galacturonique qu'Ehrlich (1-2) a pu la considérer comme partie constituante de la pectine. Hexosane et acide uronique en quantité à peu près égale sont les seuls corps organiques que l'on trouve dans la moelle de *Helianthus annuus*.

III. — DOSAGE DES GROUPEMENTS MÉTHOXYLES

La matière uronique de la moelle de Soleil est-elle, comme la pectine, partiellement estérifiée par l'alcool méthylique ? C'est une des premières questions que nous nous sommes posées.

Dans le cas qui nous occupe le dosage des groupes méthoxyles par la méthode de Zeisel présente de sérieuses difficultés. La moelle est légère, volumineuse, elle exige par conséquent beaucoup d'acide iodhydrique pour un poids fort restreint. Les expériences n'ont pu, en conséquence, porter sur plus de 450 mg. de moelle et le précipité de IAg n'a pas dépassé 20 à 30 mg. ce qui, en tenant compte des erreurs, fait de 0,4 à 0,9 g. d'alcool méthylique pour 100 de moelle.

D'où provient cet alcool méthylique ? La lignine, si riche en CH^oOH (1), est pratiquement absente de la moelle de Soleil. Serait-il

(1) Les bois d'origine les plus diverses donnent entre 8 et 6 % d'alcool méthylique lorsqu'on les fait bouillir avec IH (d = 1,70). Voir Bertrand et Brooks (41), H. Colin (42).

lié aux acides uroniques ? En tout cas la quantité est minime auprès du chiffre de décarboxylation ; en admettant que tout soit à l'état d'ester il n'y aurait, au maximum, qu'un dixième des carboxyles d'immobilisés.

Avec 40 à 45 % d'acide uronique, sans pentoses et sans alcool méthylique pour ainsi dire, la moelle de Soleil présente une physionomie tout à fait originale parmi les membranes végétales étudiées jusqu'alors. Ici le terme de membrane pecto-cellulosique serait tout à fait inexact à moins de prendre le mot pectique dans une acception générale, synonyme de polygalacturonique.

CHAPITRE II

CONSTITUANTS MINÉRAUX DE LA MOELLE

La combustion des tiges de Soleil donne beaucoup de cendres. Le bois, pour sa part, n'apporte qu'une faible contribution, en octobre 10 %, en février 3 à 4 % de son poids sec. C'est donc surtout la moelle qui est responsable de l'extraordinaire richesse en cendres des tiges d'*Helianthus annuus*. En effet elle laisse, après incinération, un résidu égal à 15-20 % de la matière sèche. Ce chiffre est celui qu'on obtient en fin de saison, que ce soit en octobre ou même en février, alors que les tiges sont restées tout l'hiver sur place. Les moelles turgescentes des tiges jeunes, à peine lignifiées, coupées en juillet, sont beaucoup plus riches et donnent jusqu'à 40 % de cendres. A ce moment les nitrates sont en telle abondance que l'incinération est très difficile à réaliser sans perte ; la combustion est explosive et une gerbe d'étincelles fuse hors de la capsule dès que la moelle commence à noircir.

La proportion des sels solubles et des nitrates en particulier diminue par la suite, cependant elle est encore de 2 g. de cendres solubles pour 1 g. d'insoluble en octobre. En février et mars, elle s'abaisse à 1,1 g. par gramme d'insoluble. Même à ce moment là les nitrates persistent dans la moelle, mais en faible quantité.

Dans la partie insoluble des cendres figurent phosphates et carbonates, les premiers moins abondants en octobre qu'en mars ; la chaux est prépondérante. Pas de phosphates dans la partie soluble dans l'eau, mais, comme d'habitude, des chlorures et des sulfates, de potassium principalement.

L'alcalinité des cendres tient en majeure partie à la mise en liberté des bases minérales qui salifient les acides organiques ; c'est là une manière très simple de doser ces acides, les acides uroniques comme les autres, tout au moins dans la mesure où ils sont combinés à des bases minérales.

Certains sels minéraux, pourtant, interviennent dans ces dosages, tels les phosphates (S. Lemoyne, 43). Dans les cendres, ils sont immobilisés à l'état de sel tricalcique qui se dissout aisément dans un excès d'acide chlorhydrique mais, lors du dosage en retour en présence d'hélianthine, on s'arrête lorsqu'une fonction acide est salifiée, on atteint de la sorte les 2/3 des bases combinées à P_2O_5 .

Les nitrates, eux aussi, ont une influence appréciable sur les résultats. En effet, à la température du four à moufle, ils sont aisément réduits par les corps organiques. On ne trouve plus trace de NO^H dans les cendres, même avec un réactif aussi sensible que la diphenylamine sulfurique, mais le potassium qui lui était uni y demeure et augmente l'alcalinité soluble. Voici une expérience le mettant nettement en évidence :

700 mg. d'ouate hydrophile ont été incinérés en même temps que 115 mg. de NO^3K . La combustion est vive et donne rapidement un résidu blanc. Les cendres sont devenues alcalines et exigent 9 cm^3 de liqueur acide N/10 pour être neutralisées. Elles pèsent 81 mg. Or le métal de NO^3K correspond à 11,5 cm^3 de KOH N 10 et la transformation intégrale en CO^3K^2 donnerait 79 mg. de ce dernier. On voit donc que la presque totalité de l'azotate a été décomposée. Ceci entraîne une perte de poids de la partie minérale allant de 202 (masse moléculaire de 2 NO^3K) à 138 (correspondant à une molécule de CO^3K^2).

L'erreur due aux nitrates est certainement très importante en juillet, alors que la moelle en renferme une telle quantité ; elle l'est déjà moins en octobre et peut être considérée comme négligeable en décembre. Or à cette date, les phosphates sont éliminés en grande partie, il est donc possible de rapporter aux seuls acides organiques l'alcalinité des cendres.

Elle est en moyenne de 15 cm^3 de liqueur N par g. de cendres et vient surtout, sinon exclusivement, des carbonates de K, Ca, Mg, les phosphates ne figurant que pour une faible part. Or 1 g. de ces divers corps présente l'alcalinité suivante évaluée en cm^3 de solution normale :

CO^3K^2	14,5 cm^3	CO^3Ca	20 cm^3
CO^3Na^2	19 »	CO^3Mg	23,8 »
PO^4K^3	9,4 »	$(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$	12,9 »
		$(\text{PO}^4)^2\text{Mg}^3$	15 »

Des sels neutres sont donc nécessaires pour abaisser ces chiffres à ceux qu'on trouve expérimentalement, mais dans une proportion qui ne saurait atteindre celle des organates. Il ne doit pas y en avoir beaucoup plus chez la plupart des végétaux car, à quelques rares exceptions près, les échantillons les plus divers, racines, tiges, feuilles, nous ont toujours donné entre 12 et 14 cm^3 d'alcalinité totale par gramme de cendres, en prenant l'hélianthine comme indicateur (H. Colin, 47). Dans le cas de la moelle de Soleil, le taux des cendres est considérable, bien supérieur à ceux qu'on obtient généralement, et cependant l'alcalinité de 1 g. de cendres n'est pas plus faible pour autant, au contraire. Les organates sont donc extrêmement abondants dans la moelle.

C'est l'alcalinité insoluble qui l'emporte en fin de saison, le quotient alcalinité soluble/alcalinité insoluble (toutes deux exprimées en volume de liqueur alcaline) étant alors égal à 0,56. En novembre nous avons trouvé 0,83, en octobre 1,3, et en juillet 2,1. On ne saurait, dans ce dernier chiffre, négliger l'apport des nitrates.

Au fur et à mesure que la saison avance la tige s'appauvrit en sels solubles, organiques aussi bien que minéraux, et la proportion de CaO et MgO s'accroît d'autant. Il ne s'agit pas, évidemment, d'une augmentation absolue de ces deux corps.

On ne peut manquer de mettre en regard de la teneur élevée en cendres et en organates, le taux de CO^2 donc d'acide uronique, ainsi que la forte acidité que cela suppose. A 9 g. de carboxyle uronique correspondent 220 cm^3 d'acidité normale. Pourtant la moelle n'est pas acide ; elle est sans action sur les carbonates. On verra plus loin qu'il n'en est pas de même lorsqu'elle est déminéralisée. En admettant que la très faible proportion d'alcool méthylique décelée par le dosage de Zeisel estérifie vraiment des carboxyles uroniques, elle n'en immobiliserait que très peu, 1/10^e au maximum. Il est tout naturel de penser que les autres carboxyles sont salifiés par les bases minérales trouvées dans les cendres,

L'alcalinité des cendres insolubles provenant de 100 g. de moelle est de 175 cm³ de liqueur normale, pas très éloignée des 210 cm³ nécessaires pour la salification complète des acides uroniques. (Le calcium, évalué directement, représente à lui seul 150 cm³). En tout cas, il y a beaucoup plus d'alcalinité soluble qu'il n'en faut pour combler la différence.

Le pourcentage élevé des cendres dans la moelle semble bien corrélatif de l'abondance des acides uroniques et de la nécessité de leur salification. On comprend dès lors que le taux des cendres ne varie pas pas plus que celui des acides uroniques en fin de végétation.

Voici un tableau d'ensemble groupant les dosages effectués sur la moelle de Soleil à divers moments de l'année. Alcalinité et acidité sont exprimées en cm³ de liqueur normale.

	Juillet	Octobre		Novembre	Février
Pour 100 de sec :					
CO ²	9,6	12,3	9,5	8,6	9,7
Cendres	38	24,4	18,3	20,0	16,1
Ca	—	—	—	3,05	2,7
Mg	—	—	—	0,42	0,45
Poids cendres solubles/Poids cndres insolubles ...	—	—	1,9	—	1,05
Alcalinité soluble/Alcalinité insoluble	2,1	1,9	1,34	0,83	0,56
Alcalinité totale pour 1 g. de cendres	12,6	16	15	16	14,1
Pour 100 g. de sec :					
Acidité corresp. au CO ²	216	272	216	195	220
Alcalinité corresp. à Ca	—	—	—	152	135
Alcalinité corresp. à Mg	—	—	—	35	37
Alcalinité des cendres insolubles	148	122	121	178	171
Alcalinité des cendres solubles	302	268	166	145	122
Alcalinité totale	450	390	287	323	293

A la différence de la moelle, le bois qui l'entoure perd rapidement la majeure partie de ses matières minérales en fin de saison. Le tableau ci-dessous permet de comparer les pourcentages de CO² et de cendres dans le bois et dans la moelle sous-jacente. Le bois a été débarrassé de l'écorce et de tout fragment de moelle.

	Novembre		Février	
	Bois	Moelle	Bois	Moelle
Pour 100 de sec :				
CO ²	3,2	9,5	2,5	9,7
Cendres	10,2	19	4,1	16
Alcalinité totale pour 1 g. de cendres	12	16	9,1	14,1
Alcalinité soluble/Alcalinité insoluble	2,5	0,83	0,91	0,56
Pour 100 g. de sec :				
Acidité corresp. au CO ²	73	216	57	220
Alcalinité totale des cendres	122	320	34	293

Comme on le voit, le taux des cendres, dans le bois, décroît de novembre à février, alors qu'il varie à peine dans la moelle. L'alcalinité totale des cendres, rapportée à 100 g. de sec, baisse plus vite encore au point de devenir inférieure à l'acidité uronique qui, elle, ne subit pas de variation aussi marquée. Les sels, tant organiques que minéraux, possèdent donc dans le bois une mobilité qu'ils ne présentent pas dans la moelle. Cela s'explique aisément si, dans cette dernière, les membranes cellulaires sont incrustées d'un complexe uronique salifié par les bases minérales et tel quel insoluble, donc incapable de migration. La région lignifiée, au contraire, ne renferme que très peu de cet uronide et ne retient pas les matières minérales.

CHAPITRE III

DEMINERALISATION ET REMINERALISATION DE LA MOELLE

I. — DÉMINÉRALISATION DE LA MOELLE

La moelle en fin d'automne contient moins de sels solubles qu'en juillet, mais ce qui reste en fait de matières minérales est encore considérable et bien supérieur à ce qu'on trouve dans la plupart des tissus. Pour 100 g. de moelle sèche le poids de cendres ne tombe pas au-dessous de 15 g. ainsi répartis : 7,8 g. de cendres solubles dont l'alcalinité équivaut à 120 cm³ de solution normale et 7,2 g. de cendres insolubles demandant 170 cm³ d'acide N pour être neutralisées.

Voici ce que l'eau, à 120°, peut enlever, en fait de cendres, à la moelle d'arrière-saison. Après 30 minutes à l'autoclave, puis essorage et lavage à l'eau froide, 100 g. de moelle ont perdu 20 g. Le résidu contient encore 12,5 de cendres p. 100 de son propre poids, ce qui, ramené aux 100 g. de moelle initiale, correspond à 9,2 g. ; un poids égal de moelle brute en aurait donné 15. Les cendres ont diminué de près de la moitié. Une fraction minime de la matière organique (12 %) est passée en solution.

Les cendres ainsi obtenues, très blanches, ne contiennent plus qu'une faible part d'alcalinité soluble. Quant à l'alcalinité totale, évaluée en cm³ de liqueur normale, elle s'élève à 17,8 cm³ par g. de cendres. C'est plus que tous les chiffres antérieurs, et cela s'explique aisément par la prédominance de CO³ Ca et CO³ Mg, ces deux corps comptant parmi ceux qui, à poids égal, impliquent le plus d'alcalinité (voir tableau p. 18). De plus, les sels neutres, solubles pour la plupart, ont été en grande partie éliminés.

Si on répète les lavages à l'eau tiède les cendres subissent une nouvelle diminution et tombent à 9,5 % du poids résiduel, soit 7 % du poids sec dont on est parti. On ne peut aller plus loin par l'eau. C'était à prévoir si, comme tout le laisse entendre, les acides uroniques se trouvent dans la moelle à l'état de sels insolubles. D'ailleurs l'impossibilité à laquelle on se heurte n'est pas propre à la moelle. Le tissu gélifié de l'œuf de *Phallus impudicus* (H. Colin et M. Quillet, 44), le thalle des grandes Algues brunes (P. Ricard, 45), et tant d'autres, retiennent une quantité considérable de cendres tant qu'on ne les traite que par l'eau chaude, mais se déminéralisent complètement en milieu acide fort. Il en va de même des moelles. Après 24 heures de séjour dans une solution chlorhydrique à 0,5 % il ne reste plus que des traces de cendres, de 0,3 à 0,7 % du sec.

II. — ACTION DE LA MOELLE DÉMINÉRALISÉE SUR LES SELS

Au sortir de la solution chlorhydrique à 0,5 % la moelle rougit vivement l'hélianthine, même après deux ou trois lavages suivis d'esso-

rage, mais en multipliant les lavages on voit, d'une opération à l'autre, s'éliminer les dernières traces d'acidité capables d'influencer l'indicateur. La moelle ainsi préparée, insoluble dans l'eau est sans action aucune sur le méthylorange bien que ses carboxyles soient libres, mais elle se reminéralise avec la plus grande facilité et à des degrés divers quand on la met en contact avec des solutions salines.

Il suffit, par exemple, d'ajouter quelques cristaux de chlorure de sodium à de l'eau, teinte en jaune par l'hélianthine, où plongent des fragments de moelle déminéralisée, pour voir immédiatement le colorant virer au rouge comme si les groupes acides du tissu avaient, en se salifiant, libéré une certaine quantité de ClH .

Bien entendu, seule la moelle déminéralisée se comporte ainsi. Si peu qu'elle ait repris de cendres, ne fut-ce que par simple lavage avec une eau calcaire, elle se montre incapable de décomposer ClNa . Il s'agit donc bien du déplacement d'une petite quantité d'acide chlorhydrique par les carboxyles uroniques.

Le virage de l'hélianthine dans les conditions indiquées était considéré jusqu'ici comme caractéristique des oxycelluloses, c'est-à-dire des produits obtenus lors du traitement du coton par les oxydants, $\text{ClO}^{\circ}\text{K}$ (Vignon, 46), eau de brome, $\text{NO}^{\circ}\text{H}$ (Faber et Tollens, 47), $\text{MnO}^{\circ}\text{K}$. La poudre blanche formée, insoluble dans l'eau, se combine aux alcalis et réagit sur le chlorure de sodium en acidifiant le milieu. Des travaux récents (Godman, 27) ont montré que les oxycelluloses sont plus furfurogènes que le coton et décarboxylent davantage, elles contiennent donc des acides uroniques plus ou moins polymérisés. Ainsi leur action sur les chlorures s'explique comme pour la moelle.

Le dosage de l'acide chlorhydrique libéré s'imposait. L'expérience a porté sur 1 g. de moelle ne contenant plus que 0,8 % de cendres. Le sel employé fut $\text{Cl}^{\circ}\text{Ca}$ en grand excès par rapport aux carboxyles à saturer. Après 48 heures de contact la moelle fut essorée et lavée à trois reprises, les eaux de lavage venant s'ajouter à la liqueur primitive. L'ensemble est acide et demande, pour être neutralisé, 4,2 cm^3 de soude N/10. Ce volume, qui n'est pas négligeable, est d'autant plus surprenant que l'acide ainsi déplacé est l'acide chlorhydrique. D'après le chiffre de décarboxylation, l'acidité uronique est voisine de 21 cm^3 de liqueur N/10 par gramme de moelle, on voit que ClH apparu dans le milieu en représente environ 1/5.

Rapportés à 100 g. de moelle les résultats sont les suivants :

Acidité uronique (d'après CO°)	211 cm^3 de liqueur N
Acidité libérée	42 cm^3 »
Poids de cendres	4,9 g.

Du moment que la moelle déminéralisée décompose les chlorures il était à prévoir qu'elle attaquerait avec autrement d'intensité les sels d'acides plus faibles, par exemple l'acétate de calcium.

Ici encore on a expérimenté avec 1 g. de moelle et un excès de sel ; la phtaléine fut choisie comme indicateur. Il ne faut pas moins de 15,8 cm^3 de soude N/10 pour salifier l'acide acétique apparu dans le liquide. L'acidité libérée correspond donc à 75 % de celle des carboxyles. C'est une magnifique confirmation du chiffre élevé de CO° donné par le dosage de Tollens. La combustion de la moelle ainsi traitée conduit à un résultat identique. Lavée jusqu'à ce que deux eaux successives ne contiennent plus trace de calcium, elle laisse, après incinération, 78 mg de cendres dont l'alcalinité correspond exactement à l'acidité apparue. D'ailleurs voici les chiffres pour 100 g. de moelle.

Acidité uronique (d'après CO^2)	211 cm^3 de liqueur N
Acidité libérée	158 cm^3 »
Poids de cendres	7,6 g.
Alcalinité totale des cendres	158 cm^3 »

Après ce que l'on vient de voir, la décomposition des carbonates par la moelle déminéralisée ne peut faire aucun doute. Il faut bien se garder, par conséquent, d'utiliser pour les lavages de l'eau renfermant du bicarbonate de chaux. Après 12 heures de contact avec l'eau de la Vanne, la moelle de Soleil reprend 5 % de cendres, celle de Topinambour 3 %.

Il est difficile d'expérimenter avec rigueur au moyen du bicarbonate de Ca à cause de sa faible solubilité. L'action de la moelle sur CO^2Na^2 est autrement nette. Le dégagement de CO^2 commence dès l'introduction du sel et se poursuit plusieurs jours. En même temps, la moelle se désagrége par dissolution du polyuronide servant de ciment intercellulaire si bien que, peu à peu, une boue riche en cellules isolées s'accumule au fond du flacon. Nous reviendrons plus loin sur cette expérience qui a permis d'isoler le polyuronide.

Nous n'avons pas manqué d'étendre ce genre de recherche à d'autres tissus végétaux ; voici, en particulier, de quelle façon se comportent les racines de Betterave en présence de chlorures. Après déminéralisation, les eaux de lavage de la pulpe entière ou simplement dessucrée rougissent indéfiniment l'hélianthine, nul doute qu'il ne s'agisse là d'une solubilisation partielle de l'acide pectique ; dans ces conditions, l'expérience qualitative sur ClNa n'est pas possible. Mais si on enlève, par des épuisements répétés à l'eau chaude, toute la pectine soluble, ce qui reste en fait d'acide uronique, et qui atteint encore 8 % des cossettes dessucrées et dépectinisées, ne rougit le méthylorange qu'en présence de chlorure, c'est-à-dire après avoir libéré des traces d'acide chlorhydrique. Cette réaction est donc plus générale que ne le supposaient les anciens auteurs. Jusqu'ici, chaque fois que nous l'avons obtenue, le dosage de Tollens montre que des acides uroniques sont présents dans le tissu étudié.

Un autre aspect de la reminéralisation ne manque pas d'intérêt. En s'enrichissant en calcium, la moelle de Soleil devient rigide et s'écrase à peine sous la presse. La moelle déminéralisée ne possédait ces caractères qu'à un degré moindre. Par contre, ce qui dégrade partiellement le ciment intercellulaire ôte à la moelle toute consistance. La fermeté du tissu tient donc à son complexe uronique et, en partie au moins, à la proportion des carboxyles salifiés par Ca. Dans la moelle de Soleil on ne peut compter sur la lignine pour donner du soutien aux membranes.

CHAPITRE IV

ACTION DE L'EAU CHAUDE SUR LA MOELLE

L'extraction du produit uronique si abondant dans la moelle de Soleil et l'étude de ses propriétés caractéristiques feront l'objet du chapitre VIII. Nous étudierons, dans les chapitres que voici, son comportement *in situ* en soumettant la moelle elle-même à l'action plus ou moins prolongée de l'eau chaude, des acides, du suc d'Escargot et des alcalis.

I. — ACTION DE L'EAU CHAUDE SUR LA MOELLE

L'eau à l'ébullition solubilise difficilement le principe uronique de la moelle, il faut atteindre 120° pour avoir des résultats sensibles.

La moelle maintenue de 30 à 60 minutes à cette température subit une perte de poids de 20 à 24 %, alors que les cendres ne baissent que de 10 %. On peut donc estimer à 10-12 % la quantité des substances organiques dissoutes. Les acides uroniques y figurent pour une part importante, en effet la solution donne une réaction nettement positive à la naphtorésorcine et ne dégage pas moins de 1 à 1,5 g. de CO² pour 100 g. de moelle initiale ; ceci correspond à 4,5-6,5 g. d'acide uronique, 1/9 environ de la quantité totale. Evidemment ces mesures ne sont qu'approchées, l'évaluation du poids de la moelle résiduelle, de la matière sèche passée en solution et même des acides uroniques dans un milieu contenant 50 % de cendres, sont choses délicates. Pourtant il semble bien qu'indépendamment des acides uroniques, 5 à 6 g. de corps organiques aient été dissous, sans doute aux dépens de la partie cellulosique la plus tendre des membranes.

La liqueur recueillie est faiblement réductrice, mais fortement dextrogyre, de sorte que le rapport 100 α /pl (α étant évalué par réduction et exprimé en glucose) atteint 480°. Son hydrolyse par l'acide chlorhydrique à 1 %, au bain-marie bouillant, pendant une heure, n'influence guère la rotation, mais le réducteur double tandis que de légers flocons blancs, de nature uronique (réaction positive à la naphtorésorcine) apparaissent dans le milieu. C'est sous cette forme que précipite l'acide polygalacturonique lors de l'hydrolyse acide de la pectine. Nul doute qu'il n'y ait dans la moelle un produit analogue.

Si on élève la température, une fraction plus importante de la moelle se solubilise par suite d'une hydrolyse plus poussée, mais le milieu brunit et tout dénote une attaque profonde des produits mis en liberté.

Après 3/4 d'heure à 150° la moelle entière est brune, sans consistance ; néanmoins, au microscope, les cellules paraissent bien délimitées, soudées entre elles pour la plupart, comme dans un tissu normal ; les membranes se colorent parfaitement en bleu par I + SO³H²,

La solution est nettement acide (pH = 4,4),

Le liquide ainsi que la moelle résiduelle donnent une réaction intense à la naphtorésorcine, mais certainement il y a eu décarboxylation partielle des acides uroniques, le milieu contenant du furfurole en quantité appréciable.

A 165°, pendant une heure, la perte d'acide uronique est beaucoup plus considérable, on n'en retrouve que les 16/100, dans le liquide plus que dans la moelle. Le pouvoir rotatoire de la liqueur (avec p en réducteur) est de + 88° (1).

	Avant	Après		
	Moelle	Moelle	Liquide	Total
Sec (moelle déminéralisée)	100 g.	55 g.		
CO ² } p. 100 de moelle introduite	10,9	0,7	1,05	1,75
} ramené à 100 de CO ² initial	100	6	9,6	15,6

Sous 10 kg. de pression, pendant une heure, la destruction des acides uroniques est totale pour ainsi dire, mais les membranes cellulaires se colorent toujours en bleu par le réactif de Schleicher.

De toutes ces expériences il ressort que la solubilisation de la matière uronique de la moelle est pénible, impossible à réaliser sans perte, elle s'accompagne toujours d'une hydrolyse partielle du complexe uronique, rendant le milieu réducteur et abaissant le pouvoir rotatoire.

De plus, les chiffres trouvés montrent que les pertes portent principalement sur les acides uroniques, la cellulose persistant dans le résidu sans changement appréciable. L'ouate hydrophile qui servait de témoin se retrouvait intacte au sortir de l'autoclave.

Pour avoir un autre terme de comparaison, uronique cette fois, nous avons fait subir à la pectine de Betterave le même traitement qu'à la moelle de Soleil.

II. — ACTION DE L'EAU CHAUDE SUR LA PECTINE

La solution de pectine, après un séjour d'une heure à 150°, brunit fortement. Elle est devenue acide, son pH, égal à 3,6, est nettement plus bas que celui de la liqueur correspondante provenant de la moelle. Il est certain que la saponification des fonctions ester méthylique ne peut qu'augmenter l'acidité du milieu. Le plomb ne donne plus de gel, mais un précipité blanc; on n'obtient rien avec Cu, d'où il faut conclure que le complexe uronique de la pectine est disloqué. L'hydrolyse a fait apparaître du réducteur; la baisse du chiffre de CO² montre qu'il y a eu décarboxylation partielle des principes uroniques, d'ailleurs le furfurole qu'on retrouve dans la solution ne fait que le confirmer. Hydrolyse, destruction des acides uroniques, tout cela se traduit par une diminution considérable du pouvoir rotatoire de + 116° à + 17° (en prenant pour p le poids sec de la matière en solution). Voici, d'ailleurs, rapportés à 100 g. de pectine, les résultats avant et après passage à l'autoclave :

	Avant	Après
Poids sec	100	75
CO ² p. 100 de pectine introduite . .	13,7	5,4
Action du Plomb	gel	simple ppté
Action du Cuivre	gel	rien
pH	5,8	3,6
Pouvoir rotatoire	+ 116	+ 17

(1) Le pouvoir rotatoire de l'acide galacturonique est + 50°, mais 1 g. ne réduit pas plus que 0,75 de glucose, d'où une valeur de 100 α/pl = + 66°,6.

A 165° la chute du poids sec est plus accusée et la destruction des acides uroniques est presque complète.

Qu'il s'agisse de la pectine ou de la moelle de Soleil, l'hydrolyse du complexe et la destruction des acides uroniques vont toujours de pair et sont d'autant plus accentuées que la température est plus élevée. D'ailleurs, toutes les matières uroniques se comportent de façon analogue lorsqu'on les traite par l'eau sous pression.

CHAPITRE V

ACTION DES ACIDES SUR LA MOELLE

I. — ACTION DE SO_3H^2 CONCENTRÉ

On a traité parallèlement par SO_3H^2 concentré ($d = 1,84$) du coton et de la moelle de Soleil et de Topinambour.

Le coton passe facilement en solution ; la liqueur est limpide, incolore, faiblement dextrogyre.

Avec la moelle de Soleil, la dissolution est plus lente, totale néanmoins. Le liquide est légèrement brunâtre, fortement dextrogyre, à peine réducteur.

La moelle de Topinambour est plus difficilement solubilisée. Le milieu est très noir comme s'il s'agissait d'un tissu ligneux ; après décoloration au charbon, il dévie à droite la lumière polarisée.

Voici les chiffres donnés par 0.5 g. de produit dissous dans 10 cm^3 d'acide sulfurique concentré, étendus ensuite à 100 cm^3 . Les lectures sont faites au tube de 2 dm. Le réducteur total apparu T est exprimé en glucose ; R correspond à ce chiffre rapporté à 100 de poids initial ; le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ est évalué en prenant comme poids celui qui a été dissous dans SO_3H^2 ; dans le rapport 100 α/pl , p représente le réducteur, exprimé en glucose, contenu dans 100 cm^3 de solution.

	α ($l = 2$ dm)	T	R	$[\alpha]_D$	100 α/pl
Coton	0°,32	0,225 g.	38,5 %	+ 31°,3	+ 71°
Moelle de Soleil	0°,88	0,145	29	+ 87°	+ 305°

On constate donc que la présence d'acides uroniques dans la moelle de Soleil n'empêche pas sa dissolution complète et sans charbonnement dans SO_3H^2 concentré, mais la liqueur obtenue se montre bien différente de celle de coton, malgré un traitement identique. Elle est beaucoup plus dextrogyre et moins réductrice comme si le polyuronide, en se dissolvant, se dégradait moins profondément que la cellulose. Sous l'action de la chaleur, l'acidité ne peut qu'abaisser le pouvoir rotatoire de l'uronide, tandis qu'elle augmente celui de la cellulose d'où, pour la solution sulfurique de moelle, une variation plus faible de la rotation que du pouvoir réducteur ; celui-ci s'accroît du fait de l'hydrolyse des deux constituants, cellulosique et uronique, des membranes.

Voici ce que l'on obtient en portant 15 minutes au bain-marie bouillant la liqueur étendue, de telle sorte que la concentration en acide sulfurique soit de 4 %.

	α ($l = 2$ dm)	T	R	$[\alpha]_D$	100 α/pl
Avant toute élévation de t°	0°,88	0,145 g.	29	+ 87°	+ 305°
Après 15 minutes à 100°..	0°,50	0,300	60	+ 58°	+ 83°

La réaction à la naphtorésorcine est nettement positive, avant comme après hydrolyse ; en outre on trouve du furfural après séjour au bain-marie, ce qui montre, une fois de plus, qu'il est impossible, par voie chimique, d'hydrolyser la chaîne uronique sans en altérer plus ou moins les chaînons.

II. — ACTION DE SO^4H^2 ÉTENDU

De nombreuses expériences d'hydrolyse ont été effectuées avec l'acide sulfurique à 2,5 % sur la moelle préalablement déminéralisée. En voici quelques-unes.

Le volume V d'acide est maintenu au contact de la moelle de 15 minutes à 1 heure, à la température de 120° , et est renouvelé chaque fois ; p et r représentent le poids de réducteur dosé par la méthode de Bertrand et exprimé en glucose, p correspond au poids dissous dans 100 cm^3 de liquide et r à celui qui provient de 100 g. de moelle. Les lectures ont été faites au tube de 5 dm.

Première expérience : poids de moelle utilisé : $0,450 \text{ g.}$

Durée de séjour à 120°	V	α_D	p	$100 \alpha/p$	r
15 min.	200 cm^3	$0^\circ,70$	$0,037 \text{ g.}$	$+ 373^\circ$	16,5
15	100	$0^\circ,10$	traces		
15	100	$0^\circ,06$	traces		

Deuxième expérience : poids de moelle : $0,450 \text{ g.}$

15 min.	200 cm^3	$0^\circ,75$	$0,037 \text{ g.}$	$+ 350^\circ$	16,5
15	100	$0^\circ,10$	traces		

Troisième expérience : poids de moelle : $1,750 \text{ g.}$

15 min.	250 cm^3	$1^\circ,17$	$0,092 \text{ g.}$	$+ 252^\circ$	13
45	250	$0^\circ,34$	traces		
60	250	$0^\circ,12$	traces		

Dans chacune de ces expériences le premier liquide recueilli est jaune, assez foncé, faiblement réducteur, $100 \alpha/p$ (avec p en glucose, par réduction) est voisin de $+ 350^\circ$. La réaction avec la naphtorésorcine est positive. L'addition d'acétate basique de plomb donne un abondant précipité de SO^4Pb , mais si l'on a soin, au préalable, d'alcaliniser le milieu, on observe au bain-marie un fort rougissement, c'est, d'après Ehrlich (18), un des caractères de l'acide galacturonique dont la présence est ainsi nettement mise en évidence dans les produits d'hydrolyse de la moelle.

Le second hydrolysate est généralement très pauvre et contient principalement les produits qu'un lavage insuffisant a laissé fixés sur la moelle. Il est très légèrement coloré et faiblement dextrogyre.

Puis l'hydrolyse présente un temps d'arrêt. Dès le troisième quart d'heure à 120° , les solutions deviennent parfaitement incolores, à rotation pratiquement nulle. A ce moment les résultats donnés par la moelle résiduelle et par le liquide sont les suivants. Les chiffres sont rapportés à 100 g. de moelle avant hydrolyse.

A. — 1 hydrolyse de 15 minutes à 120° :

	Avant hydrolyse		Après hydrolyse	
	Moelle	Moelle	Liquide	Total
Poids sec	100	68	—	—
Acides uroniques ...	46,9	23,4	14,1	37,4
CO ²	10,6	5,3	3,2	8,5

B. — 3 hydrolyses, de 15 minutes chacune, à 120°. Les trois liquides ont été réunis :

Poids sec	100	53	—	—
Acides uroniques ...	44,2	11	18	29
CO ²	10	2,5	4,1	6,6

Au contact de l'acide la moelle a perdu 40 % de son poids. Le résidu, comme la cellulose, se colore en bleu par le réactif de Schleicher, mais les acides uroniques y figurent encore pour une part importante ; en effet, après réaction de la naphtorésorcine, on obtient, à partir de quelques milligrammes de moelle, des solutions étherées d'un violet intense avec large bande d'absorption dans le jaune. De plus, comme on le voit dans le tableau ci-dessus, ces résidus décarboxylent abondamment sous l'action de ClH 18 %. Les chiffres diffèrent suivant la durée du contact avec l'acide, mais après 15 minutes à 120° on obtient 5 g. de CO² p. 100 de moelle intacte, ce qui fait 8 % de la moelle résiduelle. Celle-ci contient donc encore la moitié des acides uroniques du début, 35 % de son propre poids.

Le reste des acides uroniques est passé en solution, non sans perte toutefois, car il ne faut pas oublier que sous l'action des acides, à chaud, ils décarboxylent partiellement. C'est du ciment intercellulaire qu'ils proviennent aussi, à l'examen microscopique, après trois séjours à l'autoclave, de 30 minutes chacun, les cellules présentent un contour arrondi comme si le lien qui les unissait avait soudain disparu.

Le complexe uronique qui persiste dans la moelle semble être fort résistant puisque l'acide sulfurique à 2,5 % dissout facilement, pendant le premier quart d'heure, 32 % de la moelle alors que les hydrolyses ultérieures, prolongées souvent pendant une heure, n'enlèvent à celle-ci qu'une quantité infime de corps dextrogyre et réducteur. Le problème qui se pose ne concerne pas seulement la moelle, les dernières traces de pectine sont, elles aussi, inséparables de la cellulose.

Après les deux premiers séjours de la moelle dans SO³H² à 120°, il est nécessaire d'augmenter la durée des hydrolyses et d'élever la température pour obtenir des solutions présentant une rotation et une réduction appréciables.

Voici les résultats observés à partir de 1,75 g. de moelle de Soleil. Les lettres employées sont les mêmes que précédemment. A moins d'indication contraire la solution acide est renouvelée chaque fois.

	Durée	Température	V	α_D	p	100 α /pl	r	Couleur de la liqueur
1	1/4 h.	120°	250 cm ³	1°,17 (l = 5 dm)	0,092 g.	+ 252°	13 %	jaune
2	3/4 h.	120°	250	0°,34 »	traces	—	—	très pâle
3	1 h.	120°	250	0°,12 »	traces	—	—	incolore
4*	4 h. 1/2	120°	200	0°,23 »	traces	—	—	incolore
5	2 h.	135°	200	0°,04 (l = 2 dm)	0,065 g.	—	7,3	jaune
6*	2 h.	142°	150	0°,06 »	traces	—	—	jaune
7	2 h.	157°	150	0°,12 »	0,110 g.	+ 48°	8	jaune foncé

* Les solutions 4 et 6 trop peu concentrées ont été remises au contact de la moelle.

Jusqu'au cinquième épuisement par l'acide la moelle reste blanche et présente toujours une structure cellulaire, mais l'élévation de température l'altère profondément. Le milieu brunit et cela s'accroît d'un passage à l'autoclave au suivant, les cellules s'abîment et en fin d'expérience on n'a plus, dans un liquide jaune, qu'une poussière de particules brunes qui, au microscope, apparaissent comme des amas informes se colorant toujours très bien par $I + SO_3H^2$.

Le dernier hydrolysât, jaune foncé, a dû être concentré avant d'être étudié. On a $100 \alpha/pl = + 48^\circ$. La phénylhydrazine donne, avec la solution exactement neutralisée, une osazone en balais, insoluble à chaud, fondant à 220° . On a donc bien affaire au glucose, recueilli comme terme ultime de l'hydrolyse acide.

Que sont devenus les acides uroniques au cours de ces manipulations ? La réaction à la naphtorésorcine est négative, tant avec le dernier hydrolysât qu'avec les 90 mg. de poudre noirâtre, tout ce qui reste des 1.750 mg. de moelle après 12 heures d'autoclave. Il semble donc qu'ils soient totalement éliminés, par destruction aussi bien que par dissolution dans les extraits successifs.

III. — HYDROLYSE ACIDE ET DIASTASIQUE DE L'EXTRAIT SULFURIQUE

Comme on l'a vu, la liqueur sulfurique dans laquelle la moelle a séjourné 15 min. à 120° réduit peu, mais dévie fortement la lumière polarisée de telle sorte que $100 \alpha/pl$ est généralement voisin de $+ 350^\circ$. Il était intéressant, dès lors, d'étudier sur ce liquide l'influence de l'acidité à chaud. On a déjà vu que la moelle dissoute dans SO_3H^2 concentré s'hydrolyse très bien dans l'acide à 4 % et que $100 \alpha/pl$ s'abaisse, en 15 min., de $+ 305^\circ$ à $+ 83^\circ$. On agissait alors sur la moelle complète, la fraction qui quitte la moelle après 15 min. d'autoclave ne se comporte pas autrement.

Plus rapidement si l'acide est concentré, plus lentement dans le cas contraire, le milieu s'hydrolyse, la rotation baisse continuellement alors que le pouvoir réducteur croît, puis se stabilise. Mais les acides uroniques ne peuvent impunément supporter des séjours trop prolongés à l'autoclave, leur destruction accélère la baisse de α et freine l'augmentation de p.

Durée du séjour à 120°	α_D	p	$100 \alpha/pl$
----------------------------------	------------	---	-----------------

1^{re} expérience : Concentration de l'acide 2,5 %.

Liquueur initiale	0°,70 (l = 5 dm)	0,037 g.	+ 373°
15 min.	0°,58	0,036 g.	+ 316°
15 min.	0°,47	0,060 g.	+ 160°
15 min.	0°,28	0,067 g.	+ 84°
15 min.	0°,18	0,063 g.	+ 53°

2^e expérience :

Liquueur initiale	2°,15 (l = 5 dm)	0,120 g.	+ 350°
30 min.	1°,66	0,200 g.	+ 166°
60 min.	1°,00	0,200 g.	+ 100°

Durée du séjour à 120° α_D p 100 α /pl

3^e expérience : Concentration de l'acide 1,6 %.

Liquueur initiale ..	2°,33 (l = 3 dm)	0,220 g.	+ 350°	jaune pâle
15 min.	2°,24	0,245	+ 300°	jaune pâle
15 min.	2°,12	0,265	+ 262°	jaune pâle
45 min.	1°,74	0,280	+ 207°	jaune foncé
45 min.	1°,34	0,295	+ 151°	jaune foncé
90 min.	0°,88	0,305	+ 96°	brun
120 min.	0°,58	0,305	+ 96°	brun
150 min.	0°,40	0,235	+ 56,7	presq. noir

C'est entre 50 et 60° que 100 α /pl semble se stabiliser, mais l'altération du milieu laisse planer une incertitude sur ce résultat. Nous avons essayé de la lever au moyen de l'hydrolyse diastasique.

Le suc d'Escargot, si actif sur la pectine et les corps analogues, était tout indiqué. Une ou deux gouttes suffisent dans une centaine de cm³. La solution sulfurique doit être neutralisée au préalable. Dans ces conditions le suc d'Escargot exerce lentement son action hydrolysante ; la marche du phénomène est celle que nous avons observée jusqu'ici : α diminue et p augmente si bien que 100 α /pl s'abaisse avec lenteur, malheureusement l'expérience s'éternise vers la fin.

α_D p 100 α /pl pH

1^{re} expérience :

Liquueur initiale ...	0°,52 (l = 2 dm)	0,170 g.	+ 153°	6,4
Après 23 jours	0°,38			
Après 39 jours	0°,32	0,200	+ 80°	

2^e expérience :

Liquueur initiale ...	2°,42 (l = 3 dm)	0,280 g.	+ 288°	
Après 5 jours	2°,20	0,265	+ 276°	5,6
Après 22 jours	1°,72	0,315	+ 182°	
Après 47 jours	1°,38	0,348	+ 132°	
Après 89 jours	1°,10	0,354	+ 104°	5,4
Après 193 jours ...	0°,87	0,420	+ 69°	

Le pouvoir rotatoire final, avec p en réducteur, est tombé à + 69°, c'est, aux erreurs d'expérience près, celui de l'acide galacturonique (+ 66°,6 ; voir note p. 25). Le suc d'Escargot semble donc avoir hydrolysé complètement le polyuronide dissous par SO³H².

CHAPITRE VI

HYDROLYSE DIASTASIQUE DE LA MOELLE

Parmi les milieux fermentaires susceptibles d'attaquer un complexe uronique nous avons préféré le suc d'Escargot. Nous étions tout naturellement orienté vers ce choix par nos travaux antérieurs sur la pectine de Betterave (H. Colin et S. Lemoyne, 48).

En présence de suc d'Escargot, les cossettes dessucrées de Betterave livrent rapidement du sucre réducteur, arabinose et galactose. Le noyau polygalacturonique résiste plus longtemps mais finit cependant par être disloqué en ses constituants. On pouvait donc espérer que, dans la moelle, le composé uronique serait attaqué lui aussi.

Le suc d'Escargot a été préparé suivant la technique classique de J. Giaja (48). C'est un liquide brun, épais. En présence de toluène il conserve facilement son activité pendant un an et plus, pourvu qu'on le maintienne à 4° environ. Nous l'avons employé à la dose moyenne de 2 cm³ par litre. A cette concentration les liqueurs aqueuses de ferment sont à peine colorées, elles ne dévient pas la lumière polarisée et ne réduisent pas la liqueur de Fehling. Elles sont légèrement acides (pH = 5,6). Evaporées, elles laissent de 0,5 à 1 mg de matière sèche par cm³; il faudra en tenir compte lors de l'évaluation du poids de moelle passé en solution.

L'activité du suc d'Escargot est multiple; outre son action si étendue sur les divers constituants de la pectine, il hydrolyse le saccharose, l'amydaline, etc.; il attaque même la cellulose, quoique fort lentement (Karrer, 49).

C'est sur la moelle déminéralisée principalement qu'ont porté les expériences. Il est difficile, après séjour dans l'acide chlorhydrique à 1 %, d'obtenir une moelle sans action sur les indicateurs colorés. Il faut souvent 5-6 lavages avant que les fragments de moelle, mis à bouillir dans l'eau additionnée d'une trace d'hélianthine, ne la fassent plus virer au rouge. Suivant que les échantillons auront été plus ou moins lavés on aura des milieux diastasiques dont le pH pourra varier entre 5 et 2,5. Il en résultera des hydrolyses assez différentes d'allure dont les caractères apparaissent nettement dans le tableau suivant. Toutes les mesures qui y figurent ont été effectuées dix jours après l'introduction du suc d'Escargot, les expériences se poursuivant à la température du laboratoire.

Comme précédemment, p est le poids du réducteur pour 100 cm³ de liquide, r pour 100 g. de moelle, tous deux exprimés en glucose.

pH	100 α /pl	r	Action de Pb à froid
4,6	+ 46°	15	aucun ppté
4,4	+ 53°	21	aucun ppté
3,6	+ 100°	9,4	ppté gélatineux
3,4	+ 140°	7	ppté gélatineux
2,8	> 250°	7	gel compact

Pour un pH voisin de 4,5, le pouvoir rotatoire (avec p en glucose, par réduction) débute au voisinage de + 50° et s'y maintient, quelle que soit la durée de l'action diastasique; le milieu s'enrichit vite en réducteur et ne précipite jamais, à froid, par le sous-acétate de plomb. Lorsqu'on opère en milieu plus acide, le réducteur n'apparaît plus que lentement; le rapport 100 α /pl dépasse 100° et souvent même 200°. Le milieu est opalescent, d'autant plus longtemps que le pH est plus faible. Il donne, avec l'extrait de Saturne, des précipités gélatineux.*

Voici, à la température du laboratoire, la marche d'une hydrolyse à pH 4,4. Ce chiffre se maintient constant tout le temps de l'expérience.

Les lettres sont les mêmes qu'à la p. 28. Dans la dernière colonne, les signes —, $\pm$, +, ++, indiquent les colorations nulle, rose et rouge brique plus ou moins intense que prennent, au bain-marie, les combinaisons avec l'extrait de Saturne.

Durée	α (l = 3 dm)	p	100 α /pl	r	Coloration avec Pb au B. M.
Après 2 jours	0°,08	0,103 g.	+ 40	11	
4 »	0°,18	0,155	+ 58	16,5	$\pm$
6 »	0°,20	0,189	+ 52,6	19	$\pm$
9 »	0°,24	0,220	+ 54,5	21	+
13 »	0°,28	0,262	+ 53,3	24	++
20 »	0°,32	0,304	+ 52,3	27	++
30 »	0°,36	0,370	+ 50	32	++
60 »	0°,42	0,450	+ 47,4	39	++
91 »	0°,54	0,520	+ 53	46	++

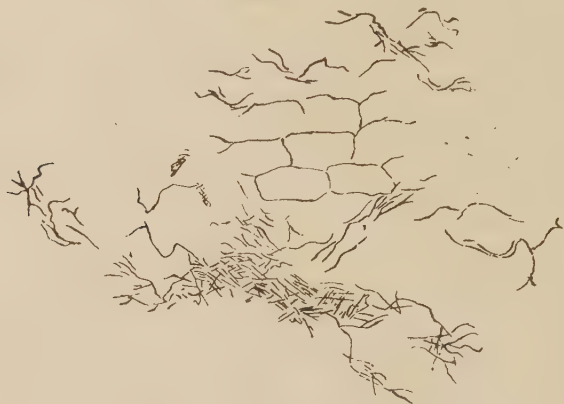
Le réducteur augmente sans cesse dans le milieu, rapidement au début, puis de plus en plus lentement. Il s'en fait davantage durant les deux premiers jours que pendant tout le second mois. La rotation croît dans le même rapport d'où une valeur fixe de 100 α /pl tout au long de l'expérience. Le résultat moyen est + 54°.

Le sous-acétate de Pb ne donne pas de précipité avec le liquide, mais, au bain-marie, il apparaît un léger dépôt blanc qui ne rougira qu'après quelques jours, lorsque le milieu sera suffisamment concentré en acide galacturonique. L'absence de précipitation indique un milieu fortement hydrolysé, les polyuronides donnant des gels dans ces conditions. C'est donc sous une forme simple que la fraction uronique de la moelle passe en solution.

Après trois mois, le réducteur présent dans la liqueur, exprimé en glucose, correspond à 46 % de la moelle initiale; le sec en représente 50 %; les deux résultats sont voisins, la solution renferme alors principalement des produits, sucre et acide uronique, réducteurs et non hydrolysables.

Pendant ce temps la moelle se désagrége et, en fin d'expérience, il n'en reste que des débris; parfois ce sont des amas informes, des enche-

vêtements de membranes où il est impossible de rien distinguer de la structure primitive, parfois des fragments plus gros présentant des cellules accolées, mais leurs bords sont déchiquetés, rongés par l'action diastasique. L'attaque a donc été profonde et a porté sur les membranes cellulodiques comme sur le ciment qui les joint.



Aspect de la moelle après action du suc d'Escargot à pH = 4,5

Après 90 jours, la moelle résiduelle, qui représente la moitié du poids initial, contient, évalué par décarboxylation ($\text{CO}^2 = 10,4 \%$), 45 g. d'acide uronique p. 100 de son propre poids. La proportion était la même dans la moelle dont on est parti. Il semble donc que le suc d'Escargot ait dissous, avec une égale vitesse, les deux constituants de la membrane, aussi bien la cellulose que la matière uronique. Le dosage confirme ce que montrait déjà l'examen microscopique.

Le chiffre moyen $100 \alpha / \text{pl} = + 54^\circ$ se comprend aisément puisque, en fin d'expérience, les seuls glucides en solution sont le glucose et l'acide galacturonique pour lesquels ces rapports valent respectivement $+ 52^\circ$ et $+ 66^\circ$ (1).

A pH 3,2 et à la température ordinaire, les résultats diffèrent des précédents.

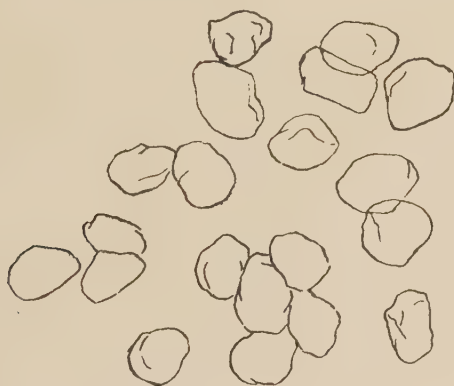
Le milieu est opalescent et ce n'est qu'après une huitaine de jours qu'on peut faire une lecture polarimétrique. La solution est alors fortement dextrogyre, mais à peine réductrice, d'où la valeur élevée du rapport $100 \alpha / \text{pl}$ ($+ 144$). Par addition d'extrait de Saturne, il apparaît un précipité gélatineux, dû certainement à un polyuronide présent dans le liquide.

La saccharification se fait beaucoup plus lentement qu'à pH 4,5, elle est réelle néanmoins puisque, dès les premiers jours, la combinaison plombique rougit au bain-marie. Le pouvoir rotatoire s'abaisse progressivement jusqu'à 80° sans atteindre exactement le chiffre $+ 66^\circ$ qui revient à l'acide galacturonique.

(1) Voir note p. 25.

Durée	α_D (l = 3 dm)	p	100 α /pl	r
Après 7 jours	0°,26	0,060 g.	+ 144°	5,3
12 »	0°,30	0,085	+ 117°	7
22 »	0°,43	0,143	+ 100°	11,8
45 »	0°,70	0,241	+ 97°	20,1
68 »	0°,72	0,273	+ 87°	22
183 »	0°,88	0,353	+ 81°	28,6
250 »	0°,92	0,392	+ 78°	33
287 »	1°,00	0,414	+ 80,3	35

A la longue il se forme, dans les récipients, un abondant dépôt constitué par des cellules complètement isolées les unes des autres. Le ciment est donc passé en solution, mais le suc d'Escargot, en raison de l'acidité du milieu, ne l'hydrolyse qu'avec peine ; la cellulose ne paraît pas être attaquée dans ces conditions.



Aspect de la moelle après action du suc d'Escargot à pH 3,2

Il était intéressant de savoir si les cellules libérées contenaient encore des acides uroniques. Dans ce but, nous avons filtré sur Büchner la liqueur épaisse qui entoure la moelle. De nombreux lavages ont été effectués jusqu'à ce que le liquide sortant ne se colore plus avec l' α -naphтол. Malheureusement il est impossible d'éliminer les fragments ténus de moelle non encore dissociée, où, par conséquent, la « lamelle » uronique est toujours présente. Tel quel, ce résidu sec dégage 2 g. de CO_2 p. 100 de son propre poids, 5 fois moins que le tissu intact, ce qui correspond tout de même à 8,8 g. d'acide uronique. Si l'on pouvait n'effectuer le dosage que sur des cellules libres, ce chiffre serait certainement abaissé ; tomberait-il pour cela à zéro ?

Le résidu tel que nous avons pu le préparer est sans action sur l'hélianthème, aussi avons-nous essayé de voir comment il se comportait vis-à-vis du chlorure de sodium. Aucun virage bien net, à la longue l'indicateur passe du jaune paille au saumon sans jamais aller plus loin, même à chaud. Cette réaction, si intense avec la moelle entière, s'est à peu près évanouie avec la disparition de l'uronide servant de ciment intercellulaire.

CHAPITRE VII

ACTION DES ALCALIS ET DES SELS ALCALINS

I. — ACTION DES ALCALIS

La soude concentrée n'agit que lentement et incomplètement sur la moelle. Après quatre jours de contact avec une solution alcaline à 18 %, la moelle déminéralisée n'a perdu qu'une partie de ses acides uroniques (environ la moitié) et n'est que partiellement dissociée. Des cellules ou des groupes de cellules ont été pourtant libérés par dissolution du ciment intercellulaire, mais, en une centaine d'heures, la soude n'a pas effectuée la moitié du travail que le carbonate de soude étendu accomplit en un jour. La liqueur n'est pas réductrice mais le devient par hydrolyse, elle précipite par l'alcool, la liqueur de Fehling; avec le sous-acétate de plomb on a un précipité, mais aucun rougissement au bain-marie.

Ces résultats si peu accusés ne tiennent qu'à la faible solubilité des produits uroniques dans la soude en excès. La moelle déminéralisée se désagrége autrement vite lorsqu'on la traite par une solution alcaline centième normale. Il suffit d'une vingtaine de minutes pour avoir un liquide épais, très nettement dextrogyre ($\alpha_D = + 0^\circ,14$ pour $l = 1$ dm), non réducteur, précipitant abondamment avec Pb et ne se colorant pas à chaud.

Le ciment qui lie les cellules se dissout également dans l'ammoniaque. La liqueur coagule par affusion d'alcool et réagit intensément avec la naphtorésorcine. On peut donc utiliser l'action de NH_4OH pour extraire l'acide polyuronique des membranes d'*Helianthus annuus*.

II. — ACTION DU CARBONATE DE SODIUM

Le carbonate de soude agit plus efficacement encore. Dès qu'il se trouve en contact avec la moelle on voit se produire un abondant dégagement de CO_2 . Le liquide s'encombre de cellules libres qui l'épaississent, le rendent presque pâteux. Certains fragments de moelle conservent encore leur aspect, cependant la moindre pression suffit à séparer les cellules qui n'étaient que juxtaposées. L'examen microscopique de lambeaux de tissu montre les cellules devenues ovoïdes, placées les unes à côté des autres, sans aucun lien (l'aspect est celui de la figure p. 35). La lamelle moyenne s'est donc dissoute.

Afin de connaître la constitution de la fraction passée en solution nous y avons dosé les acides uroniques. Pour cela, après 48 heures de séjour dans une solution étendue de CO_3Na_2 , la moelle est essorée, lavée à fond. La totalité du liquide est additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à concentration de 1 % pour décomposer l'excès de CO_3Na_2 . On élève ensuite le titre acide jusqu'à 18 % et on poursuit comme l'habitude. Il reste à savoir ce qui s'est dissous. L'excès de carbonate ne permet pas de l'évaluer par évaporation du liquide, mais nous l'avons dé-

duit de la diminution de poids que subit la moelle au cours de l'expérience. Malgré les lavages répétés la moelle résiduelle contient 6 % de cendres dont on doit tenir compte dans les calculs. Suivant que ces cendres sont imputables à du carbonate de sodium adsorbé ou à du sodium fixé sur les acides uroniques, on aboutit aux chiffres extrêmes de 24,2 et 27,3 % de CO_2 qui encadrent celui de 25 % correspondant à la décarboxylation théorique d'un polymère d'acide uronique. Donc seuls des acides uroniques ont été enlevés à la moelle et une fois de plus on constate que le ciment qui réunit les cellules est loin d'avoir la complexité d'une pectine.

Etant donné la teneur en calcium des cendres de la moelle il semble bien que la matière uronique s'y trouve à l'état de sel calcique principalement. Si on substitue artificiellement à Ca un métal alcalin : K, Na, NH_4 , on solubilise, même à froid, la lamelle moyenne par suite de la formation d'un polyuronate soluble. C'est exactement ce que nous venons de faire en déminéralisant par ClH à 0,5 % pour reminéraliser par CO_2Na^2 .

III. — ACTION DU FLUORURE DE SODIUM

Mangin (50) dissolvait à froid une partie du pectate des membranes en plongeant les tissus dans une solution d'oxalate d'ammonium. Il se forme de l'oxalate de calcium et du pectate d'ammonium soluble. Tous les acides dont le sel de Ca est insoluble donneraient le même résultat.

Récemment Ch. Primot (51) a étudié, en vue du rouissage des fibres cellulosiques de Lin, de Ramie ou d'Ortie dioïque, l'action, à chaud, des citrates, fluorures, oxalates alcalins. Les tiges ou les filasses sont mises à bouillir de 15 à 90 min. dans des solutions dont la concentration varie entre 0,5 et 2 %. Par double décomposition la pectine se solubilise et les fibres sont libérées.

Pour notre compte nous avons traité la moelle brute de Soleil par du fluorure de sodium à 2 %. Après une heure d'ébullition la moelle essorée et lavée a perdu 42 % de son poids, plus de la moitié de ses acides uroniques et le tiers des cendres.

La liqueur d'épuisement est fortement dextrogyre ($\alpha_D = 0^{\circ},12$ pour $l = 1$ dm.), à peine réductrice, de sorte que le pouvoir rotatoire $100\alpha/\text{pl}$, avec p en glucose, par réduction, est égal à $+ 480^{\circ}$. Les sels de Ba, de Cu, et à plus forte raison de Pb donnent des précipités gélatineux ; au bain-marie, le flocculat plombique ne rougit pas. La liqueur colmate le papier filtre et après dessiccation on peut détacher de minces pellicules. Ce sont autant de caractères de l'acide polygalacturonique tel que nous avons pu le préparer.

CHAPITRE VIII

ETUDE DU PRODUIT URONIQUE EXTRAIT DE LA MOELLE

I. — PRÉPARATION DE L'ACIDE POLYURONIQUE

On le prépare aisément par action, sur la moelle déminéralisée, d'une solution de carbonate de soude ou d'ammoniaque.

Dans le premier cas, le liquide contient, à côté d'un excès de carbonate, le ciment intercellulaire à l'état de sel de Na. L'addition d'un acide fort provoque la formation d'un gel épais et transparent qui, à l'ébullition, se résout en flocons blancs faciles à isoler par centrifugation. Plusieurs lavages sont ensuite nécessaires pour enlever complètement l'acide minéral et, après un dernier lavage à l'alcool, on obtient, par dessiccation à la température ordinaire, des pellicules légèrement teintées de jaune.

Lorsqu'on emploie l'ammoniaque, l'excès d'alcali s'élimine aisément rien qu'en concentrant au bain-marie, puis on acidifie par HCl et on poursuit comme précédemment.

II. — NATURE DU PRODUIT PASSÉ EN SOLUTION

Le produit préparé de la sorte est uronique comme le prouve la réaction nettement positive à la naphtorésorcine et le chiffre élevé de décarboxylation. Il dégage entre 23 et 25 % de CO_2 . C'est ce que l'on attendait, les acides uroniques libres donnant 22,6 % et leurs polymères 25 %. De même que pour l'algine, constituant de la membrane des Algues brunes, et la phalline de l'œuf d'*Ithyphallus impudicus*, il n'y a pas place pour des sucres dans le produit extrait de la moelle d'*Helianthus annuus*.

Restait à connaître la nature de l'acide uronique. Une première indication en faveur de l'acide galacturonique est donnée par le produit de condensation avec la naphtorésorcine qui ne se dissout que lentement et incomplètement dans le chloroforme et le benzène.

Le sous-acétate de plomb ne permet aucune observation particulière en partant des solutions de polyuronate. Il se forme un gel épais, ne se colorant pas au bain-marie, par contre la liqueur hydrolysée qui ne coagule plus par l'extrait de Saturne rougit intensément sous l'action de la chaleur, réaction typique de l'acide galacturonique.

De plus, la dissolution sodique du ciment intercellulaire est nettement dextrogyre (α_D voisin de $+260^\circ$) comme l'acide polygalacturonique de la pectine alors que les alginates (polymannuronates) et les phallinates (polyglucuronates) alcalins sont lévogyres.

Cependant la formation du diacide correspondant s'imposait. Le ciment uronique s'hydrolysant très difficilement, il ne fallait pas songer

à l'oxyder directement par NO^3H . L'hydrolyse par l'eau sous pression, bien qu'incomplète, libère des molécules d'acide uronique. C'est ce liquide que nous avons soumis à l'oxydation nitrique. Après un séjour d'une heure au bain-marie bouillant, on recueille un abondant résidu cristallin qui se dissout facilement dans l'ammoniaque et précipite, par addition d'acide chlorhydrique, en de magnifiques rhomboédres allongés, insolubles dans l'eau et l'alcool, fondant vers 220° ; ce sont là autant de caractères de l'acide mucique.

La solution alcaline du ciment n'est pas réductrice, on est donc très certainement en présence d'un polymère de l'acide galacturonique où tous les chaînons sont liés par leur fonction aldéhyde, les carboxyles restant libres. On ne saurait dire actuellement s'il s'agit d'un cycle comme celui qu'Ehrlich attribue à la fraction uronique de la pectine ou d'une chaîne linéaire selon le schéma d'Henglein (53), Schneider (53 a) et Bock (6). Tout ce qu'on peut affirmer, c'est que les propriétés du composé polygalacturonique de la moelle de Soleil sont voisines de celles de l'acide pectolique.



Schéma d'Ehrlich

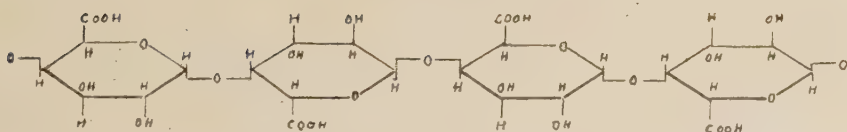


Schéma d'Henglein, Schneider et Bock

III. — PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE POLAGALACTURONIQUE DU SOLEIL

L'acide polygalacturonique est pratiquement insoluble dans l'eau. S'il apparaît à l'état de gel lors de sa préparation par les acides, il se résout finalement en flocons ou en pellicules par action de la chaleur ou par dessiccation.

Il est soluble dans les carbonates alcalins, dans l'ammoniaque, mais la soude concentrée ne le dissout qu'incomplètement. Tout ceci le rapproche de l'acide polygalacturonique de la pectine ; par contre, nous n'avons jamais observé de jaunissement des pellicules uroniques dans la lessive de soude alors que, d'après Ehrlich, l'acide tétragalacturonique se colore, dans les mêmes conditions, en jaune citron.

Vu l'insolubilité de l'acide, il est impossible de connaître son pouvoir rotatoire, mais sa dissolution dans le carbonate de sodium est dextrogyre avec $[\alpha]_D$ voisin de $+260^\circ$. Les divers acides tétragalacturoniques étudiés par Ehrlich ont des rotations qui s'échelonnent entre $+250^\circ$ et $+290^\circ$.

Les sels alcalins sont les seuls à être solubles dans l'eau. Les acides forts libèrent l'acide polyuronique qui coagule. Les acides faibles comme l'acide acétique doivent être introduits en large excès si l'on veut obtenir, lentement d'ailleurs, un gel ou de minces pellicules blanchâtres. La lessive de soude provoque, elle aussi, une précipitation, lente et incomplète, en flocons blancs.

Les polyuronates alcalins sont insolubles dans l'alcool, même étendu.

L'addition des sels des métaux lourds (Pb, Hg, Fe, Ni, Cu, etc.) aussi bien que des alcalino-terreux (Ba, Ca) donne des gels épais, transparents comme du verre.

L'acide polygalacturonique s'hydrolyse très difficilement et cela tient peut-être à son insolubilité. Comme dans tous les cas analogues, qu'il s'agisse d'acides pectolique, alginique et phallique, les premières fractions de réducteur apparaissent assez vite, après quoi la dislocation ne se poursuit plus qu'avec lenteur. Les acides uroniques sont attaqués dans les conditions où l'on opère, aussi le milieu jaunit-il de plus en plus tandis que le réducteur cesse vite d'augmenter.

Voici les chiffres obtenus par action, à l'ébullition, de SO^4H^2 à 5 %. La concentration en réducteur (évaluée en glucose) est représentée par p. Après 14 heures, il reste encore des particules non hydrolysées.

	α_D (l = 3 dm)	p	100. α/p
4 h.	$0^\circ,40$	0,080	$+165^\circ$
8 h.	$0^\circ,30$	0,103	$+97^\circ$
12 h.	$0^\circ,22$	0,105	$+70^\circ$
14 h.	$0^\circ,22$	0,105	$+63^\circ$

L'eau sous pression dégrade assez rapidement l'acide polygalacturonique. Il suffit de 20 minutes, à 4 kg. de pression, pour avoir une liqueur légèrement brune, réductrice, donnant avec le sous-acétate de plomb un précipité blanc, nullement gélatineux, rougissant intensément au bain-marie. Il est donc apparu de l'acide galacturonique, d'ailleurs le pouvoir rotatoire de la solution, avec p en réducteur, est de $+80^\circ$, pas très éloigné de la valeur $+66^\circ$ qui est celle de l'acide en C°. Un résidu brunâtre, peu abondant, demeure au fond du récipient.

IV. — COMPARAISON AVEC LES PRODUITS ANALOGUES

Par ses propriétés le ciment de la moelle de Soleil se rapproche de l'acide polygalacturonique tel qu'on a pu l'isoler de la pectine ; la moelle d'*Helianthus annuus* présente donc le cas tout à fait curieux d'un tissu où le ciment intercellulaire, si complexe chez la plupart des plantes, se réduit à peu près à l'acide polygalacturonique, salifié en grande partie par Ca, et comme tel insoluble.

L'algine est voisine du produit uronique extrait du Tournesol ; même nature exclusivement uronique, même localisation dans les membranes qui peuvent contenir jusqu'à 40 % d'acide alginique, même insolubilité dans l'eau, mais chez les Algues brunes le calcium est en quantité nettement inférieure à ce qu'exigerait la salification totale des acides uroniques (Bird et Haas, 52). C'est peut-être la cause de la solubilisation directe de l'algine dans les liqueurs étendues de carbonate de soude.

Tout récemment, un nouveau produit naturel uniquement formé d'acide uronique, comme les précédents, mais dérivant de l'acide glucuronique, a été découvert dans la gelée de l'œuf d'*Ithyphallus impudicus* (Quillet, 10). Il est hygroscopique et soluble dans l'eau, mais la moitié de ses carboxyles sont combinés à la potasse, les autres sont libres ou à l'état de lactone. On n'y trouve ni ester méthylique, ni combinaison avec des sucres.

Malgré leurs aspects si divers dans la nature, ces corps ont des propriétés identiques, dont la principale est leur gélification facile. D'après les travaux de Henglein (53), Schneider et Bock (5) sur l'acide pectique, ceux de Kringstad (54) et Heen (55) sur l'acide alginique, ces deux acides seraient constitués par des chaînes uroniques à poids moléculaire élevé et il y aurait une relation étroite entre la dureté des gels et la grandeur moléculaire, donc avec le degré de polymérisation de l'acide uronique.

Les acides alginique, phallique, polygalacturonique du Soleil et de la pectine sont insolubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans CO_3Na^+ et NH_4OH . Ils donnent des gels épais avec les métaux lourds et les alcalino-terreux ; leur hydrolyse est extrêmement difficile et s'accompagne toujours d'une destruction partielle des produits apparus. Les pouvoirs rotatoires seuls diffèrent, négatifs pour les deux premiers acides, fortement positifs pour les derniers.

Jusqu'ici, chez les végétaux, on n'a jamais rencontré ces acides à l'état libre, la moitié au moins de leurs carboxyles sont salifiés, d'où la grande abondance des cendres dans les tissus présentant de fortes décarboxylations. La nature de la base combinée aux carboxyles, CaO , MgO , K_2O , la présence ou non d'alcool méthylique, confèrent aux divers polyuronides des solubilités variables d'où les caractères différents des tissus où ils entrent.

EXAMEN COMPARATIF DE QUELQUES MOELLES

La décarboxylation des moelles les plus diverses conduit à des chiffres de CO^2 variables, compris entre 2 et 10 %. C'est dire que d'une espèce à l'autre la composition chimique est assez différente. De toutes nos investigations nous n'avons retenu que quelques cas typiques de nature à mieux faire ressortir l'originalité de la moelle de Soleil.

I. — MOELLE D'*Helianthus tuberosus*

Topinambour et Soleil sont si voisins l'un de l'autre que la comparaison entre les deux moelles est du plus grand intérêt. Extérieurement rien ne différencie les moelles, mais la simple action de la phloroglucine chlorhydrique permet une distinction rapide et sûre. Alors qu'aucune coloration n'est donnée par le Tournesol, la moelle de Topinambour prend une teinte rosée, accusant une légère lignification, bien moins poussée, d'ailleurs, que dans les moelles de Sureau et d'Armoise. La lignine qui imprègne les membranes va apporter sa part d'alcool méthylique (voir note p. 15), cependant il ne faudrait pas exagérer l'importance de cette erreur.

Les acides uroniques sont abondants. Après ébullition en présence de naphtorésorcine chlorhydrique on obtient une solution étherée d'un violet intense, avec une bande très nette dans le jaune. Le chiffre de décarboxylation varie entre 4,9 et 5,6 %, donc la proportion moyenne des acides uroniques est de 23 %. Il est intéressant de comparer ce résultat, très inférieur à celui du Soleil, aux chiffres donnés par d'autres tissus, par la pulpe de Betterave notamment, dont le ciment intercellulaire est bien connu. Dans celle-ci la masse du sucre abaisse le taux des acides uroniques, mais, après diffusion industrielle, le CO^2 monte à 6,2 % et les cendres à 5,3 %. Les cellules sont loin d'être vidées et le chiffre d'azote, dosé par la méthode de Kjeldahl atteint 1,3 %. Dans la moelle de Topinambour le pourcentage des cendres est voisin (6 %), celui de CO^2 légèrement plus faible (5 %), mais l'azote est nettement moins abondant (0,15 %).

Le tableau ci-dessous contient les données concernant les moelles de Soleil et de Topinambour, la pulpe entière de Betterave sucrière et les cossettes ayant subi la diffusion industrielle. Le rapport $R(\text{CH}^3/\text{CO}^2)$ est calculé de la façon suivante : le poids des carboxyles qui estérifieraient l'alcool méthylique (en supposant celui-ci entièrement entré en combinaison avec les acides uroniques) est divisé par le poids de CO^2 obtenu par décarboxylation. Pour une pectine où deux carboxyles sur quatre sont à l'état d'ester, ce rapport a la valeur théorique 0,5. Dans le bois le grand excès de CH^3OH le fait monter à 4-5 (H. Colin et S. Lemoyne, 42).

	CO ²	CH ³ OH	R(CH ³ */CO ²)	N	Cendres	Alcalinité soluble
	—	—	—	—	—	Alcalinité insoluble
Betterave sucrière (pulpe)	2,1	0,62	0,43	0,6	3,1	1,1
Cossettes dessucrées	6,2	2,9	0,65	1,3	5,3	0,05
Moelle de Topinambour..	5	2,5	0,70	0,15	6,0	0,25
Moelle de Soleil	9,5	0,7	0,10	0,9	16	0,60

Le traitement chlorhydrique ne pouvait manquer de donner du furfural. Le chiffre de 11 % dépasse largement ce que l'on doit attendre des seuls acides uroniques et l'excès correspond à 12-13 % de pentoses. Rien de tel ne s'observe avec la moelle de Soleil et c'est là une différence considérable entre ces deux espèces d'*Helianthus*.

Même divergence en ce qui concerne l'alcool méthylique. Le chiffre de 2,5 % est tout à fait voisin de celui des cossettes, mais bien supérieur à celui obtenu à partir de la moelle de Soleil.

L'incinération de la moelle en novembre-décembre laisse 6 % de cendres formées surtout de chaux et de magnésie, l'alcalinité soluble n'étant alors que le quart de l'alcalinité insoluble. Si l'on compare au Tournesol on constate qu'il y a presque 3 fois moins de cendres, mais seulement deux fois moins de CO². Cela n'est pas sans importance. Bien que l'alcalinité totale des cendres oscille autour de 17,5 cm³ de liqueur alcaline normale par gramme de cendres, elle est à peine suffisante pour salifier complètement les acides uroniques. La différence est plus considérable dans la Betterave. Mais dans un cas comme dans l'autre l'alcool méthylique estérifie une partie des carboxyles uroniques.

Les résultats mentionnés dans le tableau suivant sont tous rapportés à 100 g. de poids sec et sont exprimés en cm³ de liqueur normale, que ce soit l'acidité correspondant aux acides uroniques (dosés par décarboxylation), l'alcalinité totale des cendres, ou enfin l'acidité susceptible d'être estérifiée par l'alcool méthylique (dosé par la méthode de Zeisel).

	Moelle de Soleil	Moelle de Topinambour	Pulpe dessucrée de Betterave
Acidité uronique	220 cm ³	110 cm ³	145 cm ³
Alcalinité totale des cendres	293	106	83
Alcalinité insoluble	171	93	80
Acidité correspond. à CH ³ OH	22	78	91

La composition chimique du ciment intercellulaire de la moelle de Topinambour se rapproche donc beaucoup de la pectine typique, telle qu'elle se trouve dans les cossettes de Betterave. Il en va tout autrement dans le cas du Soleil, de telle sorte que la seule étude de la moelle suffirait à distinguer le Tournesol du Topinambour. Ceci n'est pas sans intérêt pratique pour le diagnostic des hybrides, toujours très hypothétiques, entre les deux espèces.

Pour conclure voici, rapportées à 100 de moelle, les proportions des divers constituants chez les deux *Helianthus*.

	Moelle de Topinambour	Moelle de Soleil
Ligneux	+	—
Acides uroniques	23	45
Pentoses	14	0
CH ³ OH	2,5	0,5
Cendres	6	20
Matières azotées	1	5,7

II. — MOELLE DE DIVERSES PLANTES

Nous avons étendu nos investigations aux moelles de deux autres Composées (*Cosmos*, *Artemisia*) et à celles de Sureau et de Scirpe.

Le *Cosmos* a une moelle très délicate et bien blanche, non lignifiée, en tous points identique à celle du Soleil : même chiffre de CO^2 (9,2 %), même richesse en cendres (15,6 %), même rapport entre les alcalinités soluble et insoluble (0,52).

Par contre, la moelle d'*Armoise* est lignifiée, bien plus que celle du Topinambour. Le taux de décarboxylation est peu élevé (4,4 %), de même que le chiffre des cendres (4,7 %).

Quant à la moelle de *Sureau* elle est très lignifiée, elle aussi, et se montre encore plus pauvre en acides uroniques ($\text{CO}^2 = 2,95$ %). De plus la teneur en cendres est particulièrement faible (1,5 %). Le furfural est abondant, ce qui implique une grande quantité de pentoses (12 %).

Dans la moelle de *Scirpe*, lacuneuse et non lignifiée, le pourcentage de CO^2 ne dépasse pas 2,27 %, mais le résidu d'incinération atteint 10 %. Il est très riche en silice ; pas d'alcalinité soluble, ce qui est rare, et une alcalinité insoluble qui équivaut à peu près à la moitié de l'acidité uronique (27 cm^3 de liqueur normale contre 51 cm^3 d'acidité uronique).

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble de nos observations.

Les chiffres sont tous rapportés à 100 g. de moelle. Les alcalinités et les acidités sont exprimées en cm^3 de solution normale. Les signes —, ±, ++, indiquent le degré de lignification depuis l'absence absolue de tout bois jusqu'à une incrustation profonde des membranes.

	Lignosité	Acide uronique	Cendres	Alc. soluble Alc. insoluble	Alcalinité totale des cendres	Acidité uronique
	—	—	—			—
<i>Helianthus annuus</i>	—	42 g.	16 g.	0,60	293 cm^3	220 cm^3
<i>Cosmos</i>	—	41	15,6	0,52	221	209
<i>Helianthus tuberosus</i>	±	22	6,0	0,25	106	110
<i>Artemisia vulgaris</i>	++	20	4,7	—	69	100
<i>Sambucus</i>	++	13	1,5	0,04	29	63
<i>Scirpus lacustris</i>	—	10	10,0	0	27	51

On peut en tirer les conclusions suivantes :

1°) Le taux de CO^2 paraît d'autant plus faible que la lignification de la moelle est plus poussée. Les moelles de Soleil et de *Cosmos*, qui comptent parmi les plus pures, ont des pourcentages élevés d'acide uronique (45 % environ), tandis que les plus lignifiés (*Armoise*, *Sureau*) n'en ont que 19 et 13 %. Cependant la moelle de *Scirpe*, dont l'aspect est si particulier, il est vrai, fait exception ; bien que non lignifiée, elle ne livre, par dosage de Tollens, qu'une quantité minime de gaz carbonique.

Si petit que soit leur chiffre de décarboxylation, les moelles de *Sureau*, de *Scirpe* renferment encore une quantité non négligeable d'acide uronique. D'ailleurs nous en avons toujours trouvé dans les tissus les plus variés, qu'il s'agisse de cellules isolées, tels les grains de pollen (pour le Lis $\text{CO}^2 = 1,5$ %), ou de poils comme ceux des graines du Cotonnier ($\text{CO}^2 = 1,7$ %) et du Peuplier ($\text{CO}^2 = 2,3$ %), ou de tissus compacts. Le bois lui-même en contient toujours de 6 à 8 % (CO^2 variant de 1,4 à 1,9 %) bien que la lignification semble incompatible avec une grande richesse en acide uronique. Il en va autrement des tissus sans

membrane comme les plasmodes de Myxomycètes ; celui de *Spumaria* donne une quantité de CO_2 voisine des erreurs expérimentales.

2°) On voit également que les taux de CO_2 et de cendres varient dans le même sens et cela se comprend, une partie de celles-ci provenant des bases salifiant les acides uroniques. Il va sans dire qu'il ne s'agit pas d'une proportionnalité rigoureuse, la quantité des sels minéraux et organiques n'étant pas nécessairement la même d'une moelle à l'autre. De plus, là où l'alcool méthylique estérifie une partie des carboxyles uroniques, le pourcentage des cendres provenant des uronides est diminué d'autant ; c'est vraisemblablement la raison pour laquelle la moelle de Topinambour est proportionnellement moins riche en cendres que celle de Soleil.

La moelle de *Scirpus lacustris* fait exception à la règle que nous venons d'énoncer, son chiffre de cendres dépassant de beaucoup ce qu'on pouvait attendre vu sa faible teneur en acide uronique. Mais si, au lieu du taux des cendres, on fait figurer, dans le tableau comparatif, l'alcalinité provenant de 100 g. de moelle sèche, l'anomalie que présente le Scirpe disparaît. En général, à un même poids de cendres correspond une alcalinité voisine, aussi a-t-on des résultats analogues en envisageant l'une ou l'autre donnée. Il ne saurait évidemment en être de même avec la moelle de Scirpe où l'abondance de silice abaisse à 2.7 cm³ l'alcalinité de 1 g. de cendres.

CONCLUSIONS GENERALES

1°) La moelle d'*Helianthus annuus*, très blanche, non lignifiée, est extrêmement riche en acide uronique. Par décarboxylation on en trouve 40 % dans la moelle telle quelle et 46 % dans la moelle déminéralisée. Une étude approfondie de la méthode employée montre qu'aucune erreur n'est possible surtout pour la moelle privée de sels.

2°) L'action de l'acide chlorhydrique 12 % à l'ébullition fait apparaître la quantité de furfurool correspondant aux acides uroniques ; les pentoses et les pentosanes présents dans la plupart des membranes font donc défaut dans la moelle de Soleil.

3°) On ne trouve qu'une quantité extrêmement faible d'alcool méthylique, hors de proportion avec celle des acides uroniques. On est loin de la constitution normale de la pectine dont la moitié au moins des carboxyles sont estérifiés par CH_3OH .

4°) L'incinération de la moelle donne de 15 à 20 % de cendres. La fixité de ce pourcentage, même à l'arrière-saison, alors que les cellules sont à peu près vidées, la richesse en calcium, le chiffre élevé de l'alcalinité des cendres, tout tend à démontrer que c'est à l'état de sel, calcique principalement, que les acides uroniques se trouvent dans la moelle.

5°) La partie minérale de la moelle ne se laisse enlever que difficilement ; l'eau chaude n'en dissout que la moitié, des sels alcalins surtout, mais une légère acidité (ClH à 0,5 % par exemple) suffit à éliminer la quasi-totalité des cendres.

Ainsi déminéralisée, puis lavée à fond, la moelle est sans action sur l'hélianthine mais, plongée dans une liqueur étendue de carbonate de soude, elle provoque aussitôt un abondant dégagement de CO_2 . Le principe uronique, à l'état de sel de Na, passe en solution et la moelle se désagrége.

Si, au lieu de CO_3Na_2 , on emploie l'acétate de chaux, la moelle s'empare de Ca et libère l'acide acétique en quantité à peu près équivalente au chiffre d'acide uronique évalué par décarboxylation.

La décomposition des chlorures est beaucoup moins poussée, mais très nette cependant ; ClH apparaît rougit l'hélianthine que la moelle en suspension dans l'eau ne faisait pas virer.

6°) L'eau sous pression ainsi que les acides étendus et chauds arrachent à la moelle une partie de sa matière uronique. La dissolution s'accompagne toujours d'hydrolyse et aussi, malheureusement, d'une destruction prononcée des produits libérés.

7°) L'action des carbonates alcalins sur la moelle déminéralisée permet d'isoler un corps exclusivement uronique dont les propriétés sont voisines de celles des polymères d'acide uronique actuellement connus et plus particulièrement de l'acide polygalacturonique de la pectine.

Cet acide polyuronique est insoluble dans l'eau et l'alcool, mais se dissout aisément dans les solutions étendues d'alcalis et de carbonates

alcalins. Il donne des gels épais et transparents avec les métaux lourds et les alcalino-terreux. Les sels alcalins, les seuls solubles dans l'eau, sont fortement dextrogyres, non réducteurs. Ils précipitent par l'alcool même étendu et se gélifient par addition d'acide fort. L'hydrolyse chimique est difficile et ne va pas sans perte. L'hydrolyse diastasique, par le suc d'Escargot, est très lente. Dans un cas comme dans l'autre il se fait de l'acide galacturonique exclusivement.

8°) L'acide polyuronique une fois dissous, les cellules de la moelle se dissocient. Ce corps constitue donc le lien entre les cellules, il semble même qu'il soit le seul composant du ciment intercellulaire.

9°) Les membranes des cellules, après hydrolyse sulfurique prolongée, donnent du glucose. Elles sont formées très normalement de cellulose et en présentent d'ailleurs toutes les propriétés (coloration bleue par $I + SO^1H^2$, solubilisation intégrale dans SO^1H^2 concentré, insolubilité dans les alcalis).

La moelle si délicate d'*Helianthus annuus* est donc formée à peu près exclusivement de cellulose et d'acide polygalacturonique. C'est là l'originalité de ce tissu auquel le terme de pecto-cellulosique ne saurait convenir, à moins d'entendre pectique dans le sens de polygalacturonique.

10°) L'examen de la moelle de quelques plantes, prises surtout chez les Composées, a montré que ce type de membrane n'est pas fréquent. On le retrouve dans le *Cosmos*, mais non dans *Helianthus tuberosus* pourtant si voisin du Tournesol.

La moelle de Topinambour est légèrement lignifiée et ne contient que 23 % d'acide uronique et 6 % de cendres, mais elle a 12 % de pentoses et assez d'alcool méthylique pour estérifier la moitié des carboxyles uroniques. Ici, le ciment intercellulaire de la moelle se rapproche de la pectine typique, telle qu'elle existe dans la Betterave.

Les acides uroniques sont encore moins abondants dans les moelles plus lignifiées comme celles d'Armoise et de Sureau.

BIBLIOGRAPHIE

	N°s
ANGELL, NORRIS et RESH. — <i>Biochem. J.</i> , 1936, 30, 2146	36
BAERTS (F.) et R. VANDEWIJER. — <i>La Sucrierie belge</i> , 1936, 55, 165	32
BENGTSOON. — <i>Land. Högskolans Ann.</i> , 1936, 3, 169	37
BERTRAND et BROOKS. — <i>Ann. Comb. liq.</i> , 1938, 13, 287	41
BIAL. — <i>Beiträge f. Chem. und Phys.</i> , 1903, 2, 532 ; 3, 528 ; <i>Zts f. Physiol. Chem.</i> , 1905, 45, 258	28
BIRD et HAAS. — <i>Biochem. J.</i> , 1931, 25, 403	52
BOCK (H.). — <i>Centralbl. f. Zuckerind.</i> , 1940, 48, 591	6
BRIDEL. — <i>J. Pharm. et Chim.</i> , 1931, 13, 99	19
COLIN (H.). — <i>C. R.</i> , 1921, 173, 852 ; <i>Rev. gén. Bot.</i> , 1922, 34, 145	38
COLIN (H.) et A. CHAUDUN. — <i>C. R.</i> , 1934, 198, 2116 ; 1936, 202, 973	3
COLIN (H.) et M. QUILLET. — <i>C. R.</i> , 1932, 195, 1313	44
COLIN (H.) et S. LEMOYNE. — <i>Bull. Chim. biol.</i> , 1936, 18, 1578	48
COLIN (H.) et S. LEMOYNE. — <i>Bull. Chim. biol.</i> , 1938, 20, 343 ; <i>Bull. Ass. Chim.</i> , 1938, 55, 433	42
COLIN (H.). — <i>Public. I. B. A. B.</i> , 1935, 3, 247 ; COLIN et SIMON, <i>C. R.</i> , 1936, 202, 2171	47
DIKSON, OTTERSON et LINK. — <i>J. of. Am. Chem. Soc.</i> , 1930, 775, 52	22
EHRLICH (F.). — <i>Ber.</i> , 1932, 65 B, 352	18
EHRLICH (F.) et HAENSEL. — <i>Cellulosechem.</i> , 1935, 16, 97	8
EHRLICH (F.) et A. KOSMALHY. — <i>Biochem. Zts.</i> , 1929, 212, 162	9
EHRLICH (F.) et F. SCHUBERT. — <i>Ber.</i> , 1929, 62 B, 1974	1
EHRLICH (F.) et F. SCHUBERT. — <i>Biochem. Zts.</i> , 1926, 169, 13	7
EHRLICH (F.) et VON SOMMERFELD. — <i>Biochem. Zts.</i> , 1926, 168, 263	2
FABER et TOLLENS. — <i>Ber.</i> , 1899, 32, 2589	47
FLEURY et POIROT. — <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1922, 4, 251	29
FLINT et TOLLENS. — <i>Voir MEYER, Analyse et détermination de la constitution des composés organiques</i> , 1 ^{re} éd. française, A. Michel, Paris, 1924, p. 891	33
GIAJA (J.). — <i>Etude des ferments des glucosides et des hydrates de carbone chez les Mollusques et chez les Crustacés</i> , Paris, Thèse, 1909	48
GODMAN, HAWORTH et PEAT. — <i>J. Chem. Soc.</i> , 1939, p. 1908	27
GOLDSCHMIEDT (G.). — <i>Zts. f. Physiol. Chem.</i> , 1910, 65, 389	12
HEEN. — <i>Koll. Z.</i> , 1938, 83, 204	55
HENDERSON. — <i>J. Chim. Soc.</i> , 1928, 131, 2117	7 a
HENGLEIN (F. A.) et G. G. SCHNEIDER. — <i>Ber.</i> , 1936, 69, 309	53
HENGLEIN (F. A.). — <i>Chimie und Technik der Pektine</i> , dans <i>Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe</i> de Röhrs, Staudinger et Vieweg, t. 2, Berlin, 1942	53
HERVIEUX (Ch.). — <i>Recherches biochimiques sur l'indol et l'acide glycuronique</i> , Thèse, Paris, 1908	30
JOHN. — <i>Chem. Schr.</i> , 4, 197	40
KARRER (P.) et P. SCHUBERT. — <i>Helv. Chim. Acta</i> , 1926, 9, 893 ; 1928, 11, 229	49
KRINGSTAD et LUNGE. — <i>Koll. Z.</i> , 1938, 83, 202	54
KRÖBER. — <i>J. Landw.</i> , 1902, 48, 357	34
LEFÈVRE (K. U.). — Thèse, d'après H. MEYER (voir FLINT), p. 715	24

LEFÈVRE (K. U.) et B. TOLLENS. — <i>Ber.</i> , 1908, 40, 4513	23
LEMOYNE (S.). — <i>Bull. Chim. Sucr.</i> , 1937, 54, 517	43
LUDTKE (M.) et H. FELSER. — <i>Ann.</i> , 1941, 549, 1	7 c
MANGIN. — <i>J. de Botan.</i> , 1893, 7, 338	50
MANN et TOLLENS. — <i>Lieb. Ann.</i> , 1896, 290, 157	20
MOLISH. — <i>Monatsh. Chem.</i> , 1886, 7, 198	11
MORELL et LINK. — <i>J. Biol. Chem.</i> , 1933, 100, 385 ; 1934, 105, 1 ..	2
NANJI, PATON et LING. — <i>J. of Chem. Soc. Indust.</i> , 1925, 44, 253 ..	25
NORMAN (A. G.). — <i>The biochemistry of Cellulose, the Polyuronides, Lignin, etc.</i> , Oxford, 1937	26
NORRIS. — <i>Biochem. J.</i> , 1929, 23, 195	7 b
NORRIS et RESH. — <i>Biochem. J.</i> , 1935, 29, 1590	35
PRIMOT (Ch.). — <i>C. R.</i> , 1941, 213, 503	51
QUILLET (M.). — <i>Recherches biochimiques et physiologiques sur les mucilages des Champignons supérieurs</i> , Thèse, Paris, 1942 ..	10
RICARD (P.). — <i>Les constituants glucidiques des Algues brunes</i> , Thèse, Paris, 1930	45
SALKOWSKI. — <i>Berlin Klin. Wochenschr.</i> , 1895, n° 17	14
SCHMIDT, MEINEL et ZINTL. — <i>Ber.</i> , 1927, 60, 503	21
SCHMIEDEBERG (O.) et H. MEYER. — <i>Zts. f. physiol. Chem.</i> , 1879, 3, 422	11
SCHNEIDER (G.) et H. BOCK. — <i>Ber.</i> , 1937, 70 B, 1617 ; 1938, 71 B, 1353	5
SCHNEIDER (G.) et FRITSCHL. — <i>Ber.</i> , 1936, 69 B, 2537 ; 1937, 70 B, 1611	53 a
SILIN et SILINA. — <i>Zts. Ver. Dtsch. Zuckerind.</i> , 1933, 83, 390	31
TOLLENS. — <i>Lieb. Ann.</i> , 1889, 254, 329 ; <i>Ber.</i> , 1896, 29, 1202	13
TOLLENS et WHEELER. — <i>Ber.</i> , 1889, 22, 1046	15
TOLLENS et RORIVE. — <i>Ber.</i> , 1908, 41, 1783	16
TOLLENS. — <i>Ber.</i> , 1908, 41, 1788	17
TRUCHET (R.). — <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 1941, 8, 352	39
VIGNON. — <i>C. R.</i> , 1897, 125, 448	46

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	3

TECHNIQUE	5
1. Recherche et identification des acides uroniques	5
2. Dosage des acides uroniques par décarboxylation	6
3. Dosage du furfurool	10

ETUDE DE LA MOELLE D'HELIANTHUS ANNUUS	13
Chapitre I. — Constituants organiques de la moelle	13
1. Dosage des acides uroniques	13
2. Dosage des pentoses par dégagement de furfurool	15
3. Dosage des groupements méthoxyles	15
Chapitre II. — Constituants minéraux de la moelle	17
Chapitre III. — Déminéralisation et reminéralisation de la moelle	21
1. Déminéralisation de la moelle	21
2. Action de la moelle déminéralisée sur les sels	21
Chapitre IV. — Action de l'eau chaude	24
1. Sur la moelle	24
2. Sur la pectine de betterave	25
Chapitre V. — Action des acides sur la moelle	27
1. Action de SO_4H^2 concentré	27
2. Action de SO_4H^2 étendu	28
3. Hydrolyse acide et diastasique de l'extrait sulfurique	30
Chapitre VI. — Hydrolyse diastasique de la moelle	32
Chapitre VII. — Action des alcalis et des sels alcalins	36
1. Action des alcalis (NaOH , NH_4OH)	36
2. Action du carbonate de Na	36
3. Action du fluorure de Na	37
Chapitre VIII. — Etude du produit uronique extrait de la moelle	38
1. Préparation	38
2. Nature du produit	38
3. Propriétés	39
4. Comparaison avec les produits analogues (pectine, algine, phalline)	40

EXAMEN COMPARATIF DE QUELQUES MOELLES	42
1. Moelle d' <i>Helianthus tuberosus</i>	42
2. Moelle de Composées (<i>Cosmos</i> , <i>Artemisia</i>) et de quelques plantes (Sureau, Scirpe)	44
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	46
BIBLIOGRAPHIE	48

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

Etude des combinaisons complexes entre l'acide borique et les sucres.

Vu et approuvé :

Paris, le 14 décembre 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Paul MONTEL.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Gilbert GIDEL.

